# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

# Catalizzatori nanostrutturati a base di Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> per la conversione di etanolo e CO<sub>2</sub> a dietilcarbonato



**Relatori** prof. Fabio Alessandro Deorsola prof. Samir Bensaid

> **Candidato** Alessio Pepe Esposito

Luglio 2022

# Indice

1. Introduzione	1
2. Aspetti teorici	5
2.1 I carbonati organici	5
2.1.1 Il dietilcarbonato: proprietà, applicazioni e modalità di sintesi	6
2.2 La reazione di sintesi diretta del dietilcarbonato	9
2.2.1 Proprietà dei reagenti: l'etanolo	10
2.2.2 Proprietà dei reagenti: CO2, focus sulla solubilità	12
2.2.3 Termodinamica della reazione	14
2.3 Catalizzatori per la sintesi diretta di DEC	19
2.3.1 Il diossido di Cerio (CeO <sub>2</sub> )	19
2.3.2 Gli ossidi misti Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	21
2.4 Agenti disidratanti: funzione e classificazione	21
2.4.1 La 2-cianopiridina	23
2.4.2 Percorsi di reazione	25
2.5 Effetto della pressione e del tempo di reazione sulla sintesi diretta	27
3. Materiali e metodi	29
3.1 Preparazione dei catalizzatori: modalità di sintesi	29
3.1.1 La tecnica della precipitazione	29
3.1.2 La tecnica della sintesi idrotermale	30
3.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori	33
3.2.1 Diffrazione di raggi X (XRD)	33
3.2.2 Desorbimento a temperatura controllata (TPD) di CO <sub>2</sub> e di NH <sub>3</sub>	34
3.2.3 Fisisorbimento di N2 a -196 °C	37
3.2.4 Microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (FESEM)	42
3.3 Test catalitici	43
3.3.1 Setup di reazione e preparazione del campione	43
3.3.2 Procedura di post reazione	44
3.3.3 La tecnica della gas-cromatografia per l'analisi dei prodotti di reazione	45
4. Risultati e discussione	47
4.1 Caratterizzazione dei catalizzatori	47
4.1.1 Fasi del reticolo cristallino e dimensione dei cristalliti	47
4.1.2 Area superficiale e porosità	49
4.1.3 Analisi morfologica di superficie (FESEM)	50
4.1.4 Acidità e basicità (NH <sub>3</sub> -TPD e CO <sub>2</sub> -TPD)	52

4.2 Risultati dei test catalitici	55
4.2.1 Parametri per il confronto dei test catalitici	55
4.2.2 Effetto del quantitativo di agente disidratante	56
4.2.3 Prestazioni dei catalizzatori Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> testati	58
4.2.4 Influenza del tempo sulla reazione	60
4.2.5 Prove senza impiego di agente disidratante	64
4.3 Possibili sviluppi futuri	66
5. Conclusioni	67
Elenco delle figure	69
Elenco delle tabelle	71
Riferimenti bibliografici	73
Ringraziamenti	77

# Lista dei simboli

Simbolo	Significato
CO <sub>2</sub>	Diossido di carbonio
DEC	Dietilcarbonato
DMC	Dimetilcarbonato
MTBE	Metil-t-butil etere
EtOH	Etanolo
2-CP	2-cianopiridina
2-PA	2-picolinamide
CeO <sub>2</sub>	Ossido di cerio
DAC	Carbonato di dialchile
COCl <sub>2</sub>	Fosgene
HCl	Acido cloridrico
EC	Etilcarbammato
CO	Monossido di carbonio
NO	Monossido di azoto
EMC	Etil-metil-carbonato
$\Delta_r G_m^0$	Energia libera di Gibbs molare standard di reazione [kJ/mol]
K <sup>0</sup>	Costante di equilibrio della reazione di sintesi diretta di dietilcarbonato in condizioni standard [-]
$\Delta_r H_m^0$	Entalpia molare standard di reazione [kJ/mol]
$\Delta_{\mathbf{r}} \mathbf{S_m^0}$	Variazione di entropia molare standard di reazione [kJ/mol]
ν <sub>i</sub>	Coefficiente stechiometrico della specie i-esima
$\Delta_{f}H^{0}_{m,i}$	Entalpia molare standard di formazione [kJ/mol]
<b>S</b> <sup>0</sup> <sub>m,i</sub>	Entropia molare standard [J/mol·K]
C <sub>P,m</sub>	Capacità termica molare specifica [J/mol·K]
ZrO <sub>2</sub>	Ossido di zirconio
OSC	Oxygen storage capacity
EP	Etilpicolinato
EC	Etilcarbammato
EPI	Etilpicolinimidato
ADA	Aldeide acetica dietilacetale
Р	Precipitazione
НТ	Sintesi idrotermale
Ce(NO3)3·6H2O	Nitrato di cerio esaidrato
NH4OH	Idrossido d'ammonio
NaOH	Idrossido di sodio

ZrO(NO3)2 · xH2O	Ossinitrato di zirconio idrato
XRD	X-Ray Diffraction
TPD	Temperature-Programmed Desorption
NH <sub>3</sub>	Ammoniaca
BET	Metodo Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Metodo Barrett-Joyner-Halenda
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
PE	Fascio di elettroni primario
SE	Fascio di elettroni secondario
BSE	Fascio di elettroni retrodiffusi
PTFE	Politetrafluoroetilene
GC-MS	Gas cromatografo a spettrometria di massa
θ	Angolo di diffrazione
С	Morfologia nanocubica
Μ	Morfologia "mista"
R	Morfologia nanorods
Ce100	Campione di CeO <sub>2</sub> puro
Ce90Zr10	Campione di CeO2 dopato al 10% in rapporto molare con ZrO2
Ce80Zr20	Campione di CeO2 dopato al 20% in rapporto molare con ZrO2
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

# 1. Introduzione

La lotta al cambiamento climatico si pone come una delle principali sfide che la società di oggi è costretta ad affrontare. La crisi climatica in atto sta provocando danni che coinvolgono tutta la biodiversità del nostro pianeta e sta portando alla rapida trasformazione dei vulnerabili ecosistemi terrestri: diminuzione e ritiro dei ghiacciai, aumento delle temperature dei mari e fenomeni climatici estremi sempre più frequenti sono solo alcuni degli effetti diretti che essa provoca. I numerosi allarmi lanciati dalla comunità scientifica internazionale devono essere seriamente presi in considerazione dai governi di ciascun Paese, dal momento che c'è preoccupazione, non soltanto per le alterazioni che si stanno ripercuotendo sull'ambiente, ma anche, e soprattutto, per gli innumerevoli effetti indiretti che nei prossimi decenni inevitabilmente ne potrebbero conseguire.

L'emissione in atmosfera di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), unitamente a quella di altri gas di origine industriale, cosiddetti "gas serra" (es. metano), è ritenuta responsabile del riscaldamento globale. Le rivoluzioni industriali, prima, e la globalizzazione, poi, hanno portato all'intensificazione dei processi produttivi e delle attività umane, provocando un notevole aumento della concentrazione atmosferica dei suddetti gas. Si stima proprio che la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera sia aumentata approssimativamente dal valore di 277 parti per milione (ppm) del XVIII secolo, a circa 410 ppm del 2019<sup>1</sup>. Il susseguirsi di questi eventi ha modificato radicalmente le abitudini della collettività e ha contribuito ad imporre, negli anni, un modello di sviluppo che va al più presto ripensato e sostituito con un altro maggiormente sostenibile.

L'accordo di Parigi, siglato nel 2015 dagli Stati membri della Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), persegue l'obiettivo di limitare al di sotto di 2 gradi Celsius il riscaldamento medio globale rispetto al periodo preindustriale, puntando ad un aumento massimo della temperatura pari a 1.5 °C. Per riuscire in questo intento, l'Unione europea ha attivato il programma Horizon Europe 2021-2027 con il quale finanzia progetti e attività che rafforzano le basi scientifiche e tecnologiche su svariati temi d'interesse, tra cui quello della neutralità climatica.

Numerose sono le ricerche che riguardano la cattura e la conversione di anidride carbonica in prodotti ad alto valore aggiunto. Il presente progetto di Tesi di Laurea Magistrale si propone, in quest'ottica, di approfondire lo studio della reazione di carbonatazione di alcoli per la sintesi diretta di carbonati organici, in particolare di dietilcarbonato (DEC). Esso va ad inserirsi nel quadro più ampio delle attività sviluppate dal gruppo di ricerca CREST (*Catalytic Reaction Engineering for Sustainable Technologies*) del Politecnico di Torino. Le attività sperimentali necessarie per la realizzazione del presente elaborato sono state condotte presso i laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino.

I carbonati dialchilici sono dei composti organici che vengono utilizzati principalmente come intermedi per la sintesi di altri prodotti chimici, soprattutto polimerici, ma che trovano impiego anche come additivi per i carburanti o come solventi organici. Tra i carbonati dialchilici, quelli a catena corta, come il dimetilcarbonato (DMC) e il dietilcarbonato, negli ultimi anni stanno attirando un interesse crescente a causa delle loro singolari proprietà come la biodegradabilità, la bassa tossicità, l'eccellente solubilità e l'alto contenuto di ossigeno<sup>2,3</sup>. Questi composti trovano applicazione soprattutto nel campo delle industrie agrochimica, farmaceutica e petrolchimica. Essi vengono impiegati anche come solventi elettrolitici per batterie a ioni di litio o per la produzione di profumi, vernici e rivestimenti.

Molto interessante è la possibilità di utilizzarli come additivi per carburanti in sostituzione del metil-t-butil etere (MTBE), un composto non biodegradabile, il cui utilizzo sta venendo, più o meno velocemente, limitato in diversi Paesi. Considerando, infatti, che il consumo di carburanti è in costante aumento, è evidente che tali composti hanno un potenziale di mercato davvero importante e ancora inespresso. Nel 2005, ad esempio, si è stimato che il potenziale del DMC come additivo per benzine fosse pari a 30 Mt/anno e che la sua produzione annuale, invece, fosse pari soltanto a circa 0.1-0.5 Mt/anno<sup>4</sup>. Più recentemente, nel 2017, la produzione annua di carbonati dialchilici aciclici si è attestata al valore di 1 Mt/anno<sup>5</sup>, valore ancora troppo basso per poter pensare di soddisfare appieno la domanda.

Ad oggi, i carbonati dialchilici a catena corta vengono prodotti principalmente per fosgenazione di alcoli, carbonilazione ossidativa e trans-esterificazione. Questi processi non sono particolarmente indicati per la produzione di carbonati organici per diversi motivi, tra cui il coinvolgimento di sostanze tossiche e pericolose, una bassa resa di prodotto e costi di produzione che possono essere molto elevati. È necessario, quindi, sviluppare al più presto nuove metodologie di sintesi che consentano di aumentare la produzione e che, al tempo stesso, siano più sostenibili a livello ambientale.

La carbossilazione diretta di alcoli e l'alcolisi dell'urea rappresentano due nuove possibili rotte per la produzione di carbonati organici. Esse si basano, rispettivamente, sull'uso diretto e indiretto dell'anidride carbonica come reagente, proponendosi così anche come nuovi approcci per la valorizzazione della CO<sub>2</sub>.

La sintesi diretta del DEC, in particolare, si ottiene secondo il seguente schema di reazione (Equazione (1.1)):

 $2 \text{ EtOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DEC} + \text{H}_2\text{O}$ (1.1)

La reazione è termodinamicamente sfavorita perché l'anidride carbonica, essendo un composto stabile e cineticamente inerte, è difficile da attivare. Questo comporta basse rese in dietilcarbonato. L'impiego di un catalizzatore permette di superare queste limitazioni termodinamiche intrinseche indirizzando la reazione di sintesi diretta verso percorsi alternativi, cui corrispondono intermedi di reazione più stabili ed energie di attivazione minori.

L'acqua è l'unico prodotto secondario che si forma dalla reazione, a conferma del suo carattere fortemente *green* ed ecologico. La sua presenza nel sistema di reazione, però, può portare ad idrolisi del carbonato organico, con conseguente spostamento dell'equilibrio verso i reagenti. Per questo motivo, il suo allontanamento risulta essere necessario e, in accordo con il principio di Le Châtelier, questo porta all'ottenimento di rese più elevate.

La rimozione dell'acqua può essere realizzata mediante l'impiego di setacci molecolari, sistemi a membrana e trappole chimiche. Nello svolgimento dell'attività sperimentale relativa a questo progetto si è deciso di impiegare come agente disidratante la 2-cianopiridina (2-CP), per i motivi che vengono approfonditi successivamente in questo elaborato. La 2-CP è un composto che reagisce con l'acqua presente nel sistema di reazione per formare la 2-picolinamide (2-PA).

Nonostante le limitazioni citate, comunque, la conversione diretta di alcoli e  $CO_2$  a carbonati organici dialchilici rappresenta un approccio molto interessante per la valorizzazione dell'anidride carbonica. Infatti, tra le nuove numerose rotte di sintesi per i carbonati organici, descritte dettagliatamente nei capitoli successivi del presente lavoro di Tesi, la reazione di carbonatazione di alcoli è quella che sembra dare le risposte migliori ed è quella sulla quale si

cerca di indagare approfonditamente nell'ottica di una possibile futura applicazione su scala industriale.

Data la scarsa disponibilità di materiale bibliografico inerente lo studio della sintesi diretta di dietilcarbonato a partire da etanolo e CO<sub>2</sub>, questo lavoro, che già segue le orme di uno studio preliminare precedente, si pone come obiettivo quello di approfondire l'influenza sulla reazione di alcuni fattori come il quantitativo di agente disidratante introdotto nel sistema, il tempo di reazione e l'effetto della presenza di sistemi catalitici nanostrutturati dotati di diverse caratteristiche morfologiche e strutturali.

I catalizzatori testati sono tutti a base di ossido di cerio (CeO<sub>2</sub>). La scelta di utilizzare CeO<sub>2</sub> come catalizzatore è da attribuire al fatto che questo composto presenta interessanti proprietà (acido-base e redox su tutte) che lo rendono particolarmente indicato per applicazioni in ambito energetico ed ambientale. Esso è dotato, inoltre, di elevata area superficiale e di un grande numero di siti attivi. Per sintetizzare questi catalizzatori si è deciso di ricorrere alle tecniche di precipitazione e di sintesi idrotermale, che vengono opportunamente descritte nel seguito. Inoltre, alcuni dei catalizzatori studiati sono stati dopati con zirconio. In questo modo si è cercato di ottenere dei sistemi catalitici dotati di specifiche proprietà, considerate determinanti per l'ottenimento di una migliore attività catalitica.

Il lavoro di Tesi viene organizzato in cinque capitoli. I capitoli centrali costituiscono quello che è il nucleo vero e proprio dell'attività di ricerca svolta. Nel capitolo 2 vengono introdotti i concetti teorici, presentando anche le diverse fonti di letteratura consultate, che sono alla base dello studio effettuato sulla reazione di sintesi diretta di DEC. Dopo una breve introduzione sul dietilcarbonato, in particolare sulle sue proprietà e sulle sue applicazioni, si procede con l'esposizione dei motivi che hanno portato a scegliere la rotta di sintesi per reazione diretta piuttosto che altre tipologie di rotte non fosgeniche. Successivamente vengono esaminate anche le proprietà dell'altro reagente coinvolto nella reazione (CO<sub>2</sub>), del catalizzatore (CeO<sub>2</sub>) e dell'agente disidratante (2-CP). Particolare rilevanza viene data all'effetto che alcuni fattori, come temperatura, pressione e tempo, provocano sulla reazione.

Nel terzo capitolo vengono approfondite le varie metodologie sperimentali utilizzate, passando dall'esposizione delle tecniche utilizzate per la sintesi dei catalizzatori alla spiegazione delle analisi effettuate per la loro caratterizzazione, fino ad arrivare, in ultima analisi, alla descrizione delle procedure seguite in fase di preparazione ed esecuzione dei test catalitici e di analisi dei prodotti ottenuti tramite gas cromatografia. Vengono analizzati, con riferimenti alla letteratura scientifica, anche i principali aspetti teorici che sono alla base di ciascun metodo di analisi impiegato.

Infine, nel capitolo 4 vengono presentati ed efficacemente discussi i risultati ottenuti sia dalla caratterizzazione dei sistemi catalitici sia dai test di sintesi diretta effettuati.

# 2. Aspetti teorici

Il presente elaborato si apre con un approfondimento sugli aspetti teorici riguardanti la sintesi dei carbonati organici, reazione sulla quale si basa lo studio effettuato nel progetto di Tesi. Le informazioni e i dati riportati nel seguito sono stati reperiti nella relativa letteratura scientifica.

# 2.1 I carbonati organici

I carbonati sono dei composti chimici che si caratterizzano per la presenza nella loro struttura di un'unità funzionale costituita da un gruppo carbonile, il cui carbonio è legato, a sua volta, ad altri due atomi di ossigeno. Essi possono essere classificati in due macrocategorie: carbonati inorganici (o metallici) e carbonati organici.

I carbonati organici, nello specifico, sono dei composti che si ottengono principalmente per diesterificazione dell'acido carbonico con composti idrossilici. Essi godono di interessanti proprietà come polarità, bassa tossicità, debole bioaccumulabilità ed elevata biodegradabilità; per questo motivo, questi composti si propongono di svolgere il ruolo di alternativa "verde" a tutte quelle sostanze nocive che, nell'ambito di diverse e numerose applicazioni, si sta cercando di sostituire in maniera graduale. A titolo di esempio, nella Tabella 2.1 si riportano alcuni dei principali carbonati organici e le loro rispettive formule di struttura.

Formula di struttura	Nome	
н <sub>3</sub> ССН <sub>3</sub>	Dimetilcarbonato	
Н3СООСН3	Dietilcarbonato	
	Difenilcarbonato	
	Carbonato di etilene	

Tabella 2.1 Esempi di carbonati organici

I carbonati organici vengono ulteriormente classificati in ciclici e lineari, a seconda della presenza, o meno, di una o più catene di atomi chiusi ad anello. I carbonati organici lineari sono anche detti carbonati di dialchile (DAC). Essi hanno formula generale RO-CO-OR, dove R indica un generico gruppo alchilico. Il dimetilcarbonato (DMC) e il dietilcarbonato (DEC) sono due dei più semplici ed interessanti composti appartenenti a questa classe di molecole. Le loro modalità di sintesi e le rispettive applicazioni sono abbastanza simili e rappresentative per l'intera categoria; è necessario, però, tener presente che le proprietà chimico-fisiche variano

gradualmente con la lunghezza della catena alchilica. Attualmente, il DMC e il DEC trovano largo impiego nell'industria come intermedi per la sintesi di altri prodotti chimici.

### 2.1.1 Il dietilcarbonato: proprietà, applicazioni e modalità di sintesi

Il DEC è il secondo omologo nella famiglia dei carbonati organici lineari. È un composto biodegradabile che a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore. È debolmente solubile in acqua ma facilmente solubile in numerosi solventi organici polari come esteri, chetoni, eteri, alcoli e idrocarburi aromatici. Dal punto di vista della sicurezza, invece, esso è infiammabile, ha un odore gradevole ed una tossicità leggera<sup>2,6</sup>. Le principali proprietà chimico-fisiche del DEC vengono riportate in Tabella 2.2.

Peso molecolare [g/mol]	118.13
Punto di fusione [°C]	-43
Punto di ebollizione [°C]	126
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	0.975
Coefficiente di ripartizione carburante/acqua [-]	~20
Contenuto di ossigeno in peso [%]	40.7
Solubilità in acqua [g/L]	Insolubile
Tensione di vapore a 25°C [mmHg]	11.5
R – Research octane number	110-112
M – Motor octane number	95-103
Potere calorifico inferiore [MBtu/gal]	74.3

Tabella 2.2 Principali proprietà chimico-fisiche del dietilcarbonato<sup>7,8</sup>

La molecola del dietilcarbonato è dotata di una buona reattività. Nella struttura di questo composto, infatti, si possono distinguere due gruppi funzionali, il gruppo etile e il gruppo carbonile, che favoriscono la sua conversione in prodotti come policarbonati, carbammati, carbonati alchilici asimmetrici, etilbenzene e altri. Il suo utilizzo è ampiamente affermato anche in ambito farmaceutico, nella produzione di pesticidi e fertilizzanti, di vernici e rivestimenti e nell'industria dei profumi. Negli ultimi decenni però, il DEC, così come il DMC e gli altri carbonati di dialchile a catena corta, stanno attirando un interesse crescente a causa delle loro singolari proprietà e di conseguenza si candidano prepotentemente ad invadere il mercato in sostituzione di prodotti che invece stanno via via venendo banditi da specifiche e stringenti regolamentazioni. Alcune ricerche recenti, ad esempio, studiano la possibilità di utilizzare il DEC come elettrolita nelle batterie a ioni di litio ma l'applicazione che, tra tutte, suscita un interesse maggiore prevede la possibilità di impiegare il dietilcarbonato come additivo per carburanti dato il suo elevato contenuto di ossigeno<sup>7,8</sup>.

Il metil-ter-butil etere (MTBE) è il composto chimico ossigenato che negli ultimi trenta anni è stato ampiamente utilizzato come additivo per benzine. L'uso di questa molecola garantisce, infatti, una combustione più spinta nei motori diesel e quindi contribuisce a ridurre le emissioni di anidride carbonica e di particolato. Il suo impiego, però, sta venendo limitato più o meno rapidamente da numerosi Paesi poiché si è scoperto che anche in quantità molto piccole può contaminare l'acqua potabile e che potenzialmente può essere cancerogeno per l'uomo. Nasce da qui l'esigenza di trovare un composto alternativo al MTBE che sia capace di svolgere il suo stesso ruolo e che, al tempo stesso, abbia anche un basso impatto sia sulla salute umana sia sull'ambiente. L'interessante valore del numero di ottano, unitamente a un ingente contenuto di ossigeno, un elevato coefficiente di ripartizione carburante/acqua e un notevole potere calorifico rendono il DEC il più interessante tra i carbonati organici per questo tipo di applicazione. Alcuni studi hanno dimostrato che l'aggiunta del 5% in peso di DEC ad una benzina riduce le emissioni di particolato fino al 50%<sup>8</sup>.

Il dietilcarbonato può essere prodotto sfruttando diverse metodologie di sintesi. Tra queste, il metodo meglio conosciuto e maggiormente utilizzato è sicuramente il processo di fosgenazione dell'etanolo. Esso prevede l'impiego del fosgene (COCl<sub>2</sub>), una molecola tossica e corrosiva che reagisce con etanolo portando alla formazione di acido cloridrico (HCl) e DEC, secondo lo schema di reazione presentato nell'Equazione (2.1).

$$\bigcap_{CI}^{O} + 2 CH_3 CH_2 OH \longrightarrow HCI + H_3 C O O CH_3$$
(2.1)

Le rese di questo processo sono abbastanza elevate ma l'utilizzo del fosgene come reagente provoca fenomeni di corrosione delle apparecchiature e comporta problemi ambientali e di sicurezza. Per questo motivo si sta cercando di sviluppare nuove rotte che non prevedano l'impiego del fosgene e che siano il meno possibile impattanti. In Figura 2.1 viene riportato uno schema riassuntivo delle principali metodologie di sintesi di DEC che non prevedono l'impiego di fosgene, sulle quali negli ultimi anni si è concentrata l'attenzione sia della comunità scientifica che del mondo dell'industria.



Figura 2.1 Metodi di sintesi per il DEC che non prevedono l'utilizzo del fosgene<sup>7</sup>

Viene fornita ora una breve descrizione di ciascuna di queste rotte di sintesi, sottolineando, per ciascuna, sia i punti di forza sia i principali svantaggi ad esse strettamente connessi.

È possibile sintetizzare il dietilcarbonato a partire dall'urea, composto abbondante in natura ed economico (Figura 2.1 (a)). Questo processo si realizza in due step: il primo consiste nella produzione di etilcarbammato (EC) a partire da urea ed etanolo, il secondo, invece, nella sintesi vera e propria di DEC da etanolo ed EC. Oltre al DEC viene prodotta ammoniaca. L'utilizzo di questo processo è vantaggioso perché i reagenti utilizzati per realizzarlo sono non tossici ed economici. Inoltre, dato che l'urea viene prodotta per reazione tra ammoniaca e anidride carbonica, l'etanolisi dell'urea può essere vista come un processo utile al riutilizzo della CO<sub>2</sub> e quindi come un processo pulito ed efficiente. Le rese sono abbastanza elevate se la reazione viene condotta in presenza di un catalizzatore. I principali svantaggi sono dovuti alla formazione di sottoprodotti che contribuiscono a ridurre la resa in  $DEC^7$ .

La reazione di sintesi diretta, oggetto del presente progetto di Tesi, prevede l'impiego dell'etanolo e dell'anidride carbonica come reagenti (Figura 2.1 (b)). La peculiarità di questa rotta risiede nel fatto che essa costituisce un metodo diretto per il riutilizzo della  $CO_2$ , della quale si sta cercando di ridurre le emissioni in tempi brevi per limitare gli effetti del riscaldamento globale. Purtroppo però, questa è una reazione termodinamicamente sfavorita ed i limiti che vengono imposti dalla termodinamica costringono necessariamente ad approfondirne adeguatamente lo studio, anche in ottica di una possibile futura commercializzazione del processo.

La rotta di carbonilazione ossidativa porta alla sintesi di DEC a partire da etanolo, monossido di carbonio (CO) e ossigeno (Figura 2.1 (c)). Rispetto alla reazione di sintesi diretta, essa è maggiormente favorita dal punto di vista termodinamico e presenta una elevata selettività nei confronti del dietilcarbonato. Può avvenire sia in fase liquida che in fase gassosa: in fase liquida si hanno difficoltà legate alla disattivazione del catalizzatore e alla separazione dei prodotti, come pure generazione di problemi di corrosione delle apparecchiature<sup>7</sup>.

La sintesi mediante l'utilizzo di nitrito di etile si realizza in fase vapore e prevede l'impiego di catalizzatori a base di palladio. Anche in questo caso, la reazione avviene in due fasi distinte: dapprima l'etanolo viene ossidato in presenza di monossido di azoto (NO) e  $O_2$  per formare nitrito di etile, che solo successivamente reagisce con il CO per formare DEC (Figura 2.1 (d)). La letteratura riguardante questo processo di sintesi di DEC purtroppo consta soltanto di pochissimi studi e sicuramente necessiterebbe di ulteriori e precisi approfondimenti<sup>7</sup>.

L'ultima rotta non fosgenica prevede la possibilità di sintetizzare il DEC attraverso una reazione di trans-esterificazione tra dimetilcarbonato ed etanolo (Figura 2.1 (e)). È chiaro che questo metodo di sintesi si propone come alternativa più ecologica rispetto alle attuali soluzioni commerciali soltanto nel caso in cui il DMC necessario venga precedentemente prodotto a partire da CO<sub>2</sub>, ovvero mediante sintesi diretta. Le principali limitazioni, in questo caso, sono dettate dall'equilibrio chimico, dalla formazione di un intermedio di reazione e dalla possibilità di formazione di tre diversi azeotropi. La reazione avviene in due step. Inizialmente si ha la formazione di etil-metil-carbonato (EMC) e solo in un secondo momento la formazione di DEC. Alcuni studi riportano la possibilità di utilizzare catalizzatori sia omogenei sia eterogenei per questa reazione, che però risulta ancora fortemente inibita dalle limitazioni dovute all'equilibrio. Una distillazione reattiva potrebbe rappresentare, in accordo con la letteratura, una possibile soluzione a queste limitazioni. Il DEC, in questo modo, verrebbe rimosso immediatamente in seguito alla sua produzione, in modo da favorire lo spostamento dell'equilibrio verso i prodotti e l'ottenimento di conversioni migliori. È evidente tuttavia che, pur soprassedendo alle limitazioni dovute alla eventuale formazione di azeotropi e all'eventuale necessità di dover realizzare l'opportuno scale-up, questa soluzione risulta impiantisticamente abbastanza complessa<sup>7</sup>.

#### 2.2 La reazione di sintesi diretta del dietilcarbonato

La reazione di sintesi diretta consente di produrre dietilcarbonato a partire da etanolo e anidride carbonica (Equazione (2.2)). Essa si svolge in fase liquida, in quanto la  $CO_2$ , che viene immessa nel sistema di reazione allo stato gassoso, si solubilizza parzialmente in etanolo.

$$2 \text{ EtOH}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{DEC}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$$
(2.2)

La reazione ha guadagnato interesse sia dal punto di vista accademico che industriale perché si propone come un potenziale metodo per la cattura e la conversione della CO<sub>2</sub> che, come è noto, è uno dei principali gas serra, responsabili del riscaldamento globale. L'impiego di anidride carbonica come reagente risulta essere, però, piuttosto problematico a causa dell'elevata stabilità chimica di questo composto. Il suo utilizzo, infatti, impone considerevoli limitazioni di tipo termodinamico allo svolgimento della reazione. Tali limitazioni necessitano di essere opportunamente studiate e superate nell'ottica di una futura applicazione su scala industriale.

#### 2.2.1 Proprietà dei reagenti: l'etanolo

L'etanolo è uno dei prodotti chimici organici maggiormente utilizzati in ambito industriale e nella produzione di articoli di consumo. Nell'ambito del presente progetto di Tesi, esso ha avuto il duplice ruolo di reagente e solvente di reazione. Durante le prove che sono state svolte, per le quali verranno forniti maggiori dettagli nelle successive sezioni di questo lavoro, l'etanolo viene introdotto nel sistema in fase liquida e vaporizza parzialmente al crescere della temperatura. La CO<sub>2</sub>, invece, viene introdotta nel sistema in fase gas e parte di essa si solubilizza in etanolo.



**Figura 2.2** Diagramma di fase della miscela etanolo-CO<sub>2</sub> a diverse temperature (variabili tra 291.15, curva  $\gamma$ , e 373 K, curva  $\varepsilon$ ). Figura tratta da articolo<sup>9</sup> con modifiche

In Figura 2.2 vengono presentati i diagrammi di fase della miscela etanolo-CO<sub>2</sub> a temperatura costante, ottenuti per diversi valori di temperatura. Il punto C indica il punto critico della miscela, ovvero il punto in cui la curva del punto di ebollizione (curva ABC) e la curva del punto di rugiada (curva CDA) si uniscono. Un'analoga considerazione può essere fatta per tutte le curve parametrizzate in funzione della temperatura, dalla curva  $\varepsilon$  fino alla curva del punto di ebollizione possono essere considerati come miscele subcritiche omogenee; quelli aventi una frazione molare di CO<sub>2</sub> maggiore della stessa frazione al punto critico ( $x_{CO_2} > x_C$ ) vengono considerati come miscele in fase vapore o supercritiche. I punti che si trovano tra la curva del punto di ebollizione e la curva del punto di rugiada sono invece rappresentativi di una miscela bifasica<sup>10</sup>. Il riquadro in verde circoscrive approssimativamente i punti del diagramma corrispondenti alle condizioni alle quali sono stati svolti i test catalitici presentati in questo lavoro. È possibile osservare che in tali condizioni si è molto distanti dal punto critico; pertanto

si è deciso, nella valutazione del comportamento della miscela etanolo-CO<sub>2</sub> al valore di *setpoint*, di considerare esclusivamente le caratteristiche dell'etanolo puro.

Successivamente, dalla Figura 2.3 alla Figura 2.5 vengono riportate invece le principali proprietà dell'etanolo, sia in fase liquida sia in fase vapore, al variare della temperatura e della pressione.



Figura 2.3 Andamento della densità e del peso specifico dell'etanolo liquido al variare della temperatura<sup>11</sup>



Figura 2.4 Andamento della densità dell'etanolo liquido al variare della temperatura a diversi valori di pressione<sup>11</sup>

Osservando la Figura 2.3 si può notare come sia la densità sia il peso specifico dell'etanolo liquido diminuiscano all'aumentare della temperatura. Proseguendo con la Figura 2.4, si può osservare facilmente che la diminuzione della densità dell'etanolo liquido con la temperatura è

pressoché indipendente dalla pressione per temperature che non superano 150-180 °C e pressioni fino a 100 bara.



Figura 2.5 Andamento della densità dell'etanolo in fase vapore al variare della temperatura a diversi valori di pressione<sup>11</sup>

Nel grafico di Figura 2.5 è possibile osservare, invece, l'andamento della densità dell'etanolo in fase vapore al variare della temperatura per diversi valori di pressione. La tensione di vapore dell'etanolo aumenta all'aumentare della temperatura. Si può notare inoltre che aumentando la pressione, la densità mostra un andamento decrescente all'aumentare della temperatura, andamento che diventa sempre più marcato mano a mano che si raggiungono pressioni elevate.

### 2.2.2 Proprietà dei reagenti: CO2, focus sulla solubilità

Come già accennato in precedenza, nei test svolti nel presente lavoro di Tesi la  $CO_2$  è stata immessa nel sistema di reazione in fase gassosa per poi lasciarla solubilizzare, parzialmente, in etanolo. È evidente quindi che un ruolo chiave per la tipologia di esperimenti condotta nel presente lavoro è ricoperto dalla solubilità dell'anidride carbonica in etanolo.

La legge di Henry (Equazione (2.3)) permette di calcolare la quantità di diossido di carbonio disciolto in etanolo conoscendo il valore della pressione parziale iniziale di CO<sub>2</sub>. In questa espressione, *x* rappresenta la solubilità di gas nel solvente, che viene espressa mediante la successiva Equazione (2.4). La solubilità è espressa come frazione molare:  $n_{CO_2}^{sol}$  rappresenta la quantità di anidride carbonica che viene assorbita nel solvente,  $n_S$  è, invece, la quantità di moli di solvente, cioè etanolo. Infine, l'Equazione (2.5) esprime il rapporto tra la pressione parziale di CO<sub>2</sub>, la pressione totale del sistema *P* e la tensione di vapore dell'etanolo  $P_{lia}^{S}$ .

$$P_{CO_2} = Hx \tag{2.3}$$

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{n}_{\text{CO}_2}^{\text{sol}}}{\mathbf{n}_{\text{CO}_2}^{\text{sol}} + \mathbf{n}_{\text{S}}} \tag{2.4}$$

$$P_{CO_2} = P - P_{liq}^S$$
(2.5)

Per la valutazione della costante di Henry *H*, si è preso come riferimento lo studio di Gui *et al.*<sup>12</sup>. In questo lavoro si è studiata la solubilità della anidride carbonica in diversi solventi organici, tra cui l'etanolo, effettuando gli opportuni esperimenti fino a raggiungere una pressione di 6.0 MPa e variando la temperatura da 288.15 a 318.15 K. È stato dimostrato che, per tutti i solventi studiati, il processo di dissoluzione del diossido di carbonio è di tipo fisico e che la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura (mantenendo costante il valore di pressione parziale di CO<sub>2</sub>) e al diminuire della pressione (senza variare la temperatura). In Figura 2.6 viene riportato l'andamento della costante di Henry per la CO<sub>2</sub> in etanolo (in MPa) al variare della temperatura.



Figura 2.6 Andamento della costante di Henry dell'anidride carbonica in etanolo al variare della temperatura<sup>12</sup>

Per determinare il quantitativo di diossido di carbonio assorbito in etanolo si sono presi in considerazione i valori per la costante di Henry relativi alla temperatura di 298.15 e 308.15 K, ovvero 13.2959 e 15.7822 MPa rispettivamente. Tale scelta è da imputare al fatto che nell'esecuzione dei test catalitici è stato selezionato un valore di temperatura, tra quelli relativi a questo range, che è stato scelto come punto di inizio e fine prova (generalmente 25 °C). Ove necessario è stata effettuata una interpolazione di tipo lineare tra questi due punti.

In definitiva, considerando anche quanto riportato nella sottosezione 2.2.1 precedente riguardo le proprietà dell'etanolo, è possibile determinare che la concentrazione di anidride carbonica disciolta in etanolo decresce al crescere della temperatura. La diminuzione della concentrazione non è accompagnata da un aumento della quantità di etanolo allo stato liquido e, quindi, la disponibilità di moli di  $CO_2$  disciolte disponibili per la reazione diminuisce mano a mano che ci si avvicina a quella che è la temperatura di *set-point*.

#### 2.2.3 Termodinamica della reazione

I fenomeni termodinamici aiutano a comprendere come i sistemi rispondono ai cambiamenti che avvengono all'ambiente che li circonda attraverso la quantificazione dell'effetto che questi producono su calore, lavoro ed energia del sistema che si sta considerando. La valutazione della termodinamica della reazione di sintesi diretta del DEC è stata effettuata prendendo come riferimento lo studio di Shukla e Srivastava<sup>13</sup>.

L'energia libera di Gibbs standard di una reazione  $(\Delta_r G_m^0)$  è un indice della spontaneità della reazione stessa. Per un sistema all'equilibrio, essa è legata alla costante di equilibrio della reazione  $(K^0)$  dall'Equazione (2.6) e, ancora, all'entalpia  $(\Delta_r H_m^0)$  e alla variazione di entropia  $(\Delta_r S_m^0)$  standard di reazione dall'Equazione (2.7). La stima di  $\Delta_r H_m^0$  e di  $\Delta_r S_m^0$  è stata effettuata per mezzo, rispettivamente, delle Equazioni (2.8) e (2.9).

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G_m^0}{RT}$$
(2.6)

$$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^0 = \Delta_{\rm r} H_{\rm m}^0 - T \frac{\Delta_{\rm r} S_{\rm m}^0}{1000}$$
(2.7)

$$\Delta_{r}H_{m}^{0} = \sum_{Prodotti} \nu_{i}\Delta_{f}H_{m,i}^{0} - \sum_{Reagenti} \nu_{i}\Delta_{f}H_{m,i}^{0}$$
(2.8)

$$\Delta_{\rm r} S^0_{\rm m} = \sum_{\rm Prodotti} \nu_{\rm i} S^0_{{\rm m},{\rm i}} - \sum_{\rm Reagenti} \nu_{\rm i} S^0_{{\rm m},{\rm i}}$$
(2.9)

La Tabella 2.3 riassume i valori dei parametri che sono stati utilizzati per il calcolo delle grandezze termodinamiche. La Tabella 2.4, più in basso, riporta i risultati ottenuti.

Composto	$\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\rm 0}_{{\rm m},{\rm i}}({\rm kJ/mol})$	S <sup>0</sup> <sub>m,i</sub> (J/mol·K)
EtOH (liquido)	-277.6	161
$CO_2$	-393.52	213.79
$H_2O$	-285.83	69.95
DEC	-681.5	299.62

 Tabella 2.3 Entalpie molari di formazione ed entropie molari standard dei composti coinvolti nella reazione di sintesi diretta<sup>13</sup>

**Tabella 2.4** Entalpia standard di reazione, variazione di entropia standard di reazione, energia libera di Gibbs standard e costante di equilibrio a 298.15 K e pressione atmosferica per la reazione di sintesi diretta di DEC<sup>13</sup>

$\Delta_r H_m^0(kJ/mol)$	$\Delta_r S_m^0(kJ/mol)$	$\Delta_r G_m^0(kJ/mol)$	K <sup>0</sup>
-18.61	-166.213	30.921	$3.799 \times 10^{-6}$

Osservando i dati riportati nelle Tabelle 2.3 e 2.4 si evince chiaramente che la sintesi di DEC a partire da CO<sub>2</sub> è termodinamicamente sfavorita; in condizioni standard, infatti, essa risulta essere non spontanea ( $\Delta_r G_m^0 > 0$ ). Inoltre, la costante di equilibrio  $K^0$  ha un valore di molto inferiore a 1 e ciò indica che l'equilibrio risulta spostato verso i reagenti. L'entalpia standard di reazione, invece, essendo negativa, fa emergere il carattere esotermico della reazione, che quindi comporta un trasferimento di calore all'ambiente.

Nello stesso articolo<sup>13</sup> si è studiato l'effetto della temperatura sulla reazione tra 298.15 e 473.15 K. In questo studio, la pressione è stata mantenuta ad un valore fisso pari a 3000 kPa, in modo da mantenere l'etanolo allo stato liquido, rimanendo al di sopra della sua tensione di vapore (2800 kPa) a 200°C. L'energia libera di Gibbs  $\Delta_r G_m(T, P)$  e la costante di equilibrio K della reazione a temperatura e pressione costanti sono state calcolate, rispettivamente, per mezzo delle Equazioni (2.10) e (2.11). Nelle formule presentate in basso,  $\Delta n$  rappresenta la variazione di numero di moli tra reagenti e prodotti (pari a – 1 per la reazione di sintesi diretta di DEC) e  $P^{\vartheta}$  è la pressione standard, pari a 101325 kPa.

$$\Delta_r G_m(T, P) = \Delta_r G_m(T, P^\vartheta) + \Delta n RT \ln\left(\frac{P}{P^\vartheta}\right)$$
(2.10)

$$\Delta_r G_m(T, P) = -RT \ln K \tag{2.11}$$

L'andamento di  $\Delta_r G_m$  a 3000 kPa al variare della temperatura è stato valutato utilizzando l'Equazione (2.12) mentre quello di  $\Delta_r H_m$  usando l'Equazione (2.13). In questa ultima equazione il termine  $\Delta_r C_{P,m}$  indica la differenza tra le capacità termiche molari specifiche tra prodotti e reagenti, ed è stato valutato mediante l'Equazione (2.14).

$$\left[\frac{\delta(\Delta_{\rm r}G_{\rm m}/T)}{\delta T}\right]_{\rm P} = -\frac{\Delta_{\rm r}H_{\rm m}}{T^2}$$
(2.12)

$$\left[\frac{\delta\Delta_{\rm r}H_{\rm m}}{\delta T}\right]_{\rm P} = \Delta_{\rm r}C_{\rm P,m} \tag{2.13}$$

$$\Delta_{\rm r} C_{\rm P,m} = \sum_{\rm Prodotti} \nu_{\rm i} C_{\rm P,m,i} - \sum_{\rm Reagenti} \nu_{\rm i} C_{\rm P,m,i}$$
(2.14)

L'effetto della pressione sulla costante di equilibrio, invece, risulta particolarmente importante nel caso in cui vi sia un incremento nel numero di moli gassose di CO<sub>2</sub>. Per il calcolo di  $\Delta_r G_m(T, P)$  e di K a diversi valori di pressione e a temperatura costante sono state utilizzate le Equazioni (2.10) e (2.11), di cui si è già discusso in precedenza e per le quali, questa volta, si è considerata la pressione standard  $P^{\vartheta}$  pari a 3000 kPa. Con l'Equazione (2.15) si è calcolata successivamente la conversione teorica di equilibrio dell'etanolo.

$$X = \frac{\sqrt{2K}}{1 + \sqrt{2K}}$$
(2.15)

La Figura 2.7 mostra come l'aumento della temperatura provochi un aumento sia della costante di equilibrio che della conversione di EtOH.

Nella successiva Tabella 2.5 sono riportati, invece, i risultati ottenuti dallo studio dell'effetto della variazione di pressione sulla costante di equilibrio. Ad un aumento della pressione corrisponde un aumento del numero delle moli di anidride carbonica presenti nel sistema e questo favorisce lo spostamento dell'equilibrio della reazione di sintesi diretta verso i prodotti.

Osservando i dati presentati, però, si evince che i valori della costante di equilibrio sono, in ambo gli studi effettuati, molto più piccoli del valore unitario. L'equilibrio, infatti, risulta essere, ad ogni modo, maggiormente spostato verso i reagenti e ciò conferma che esistono dei limiti termodinamici intrinseci alla reazione che devono essere adeguatamente superati.



Figura 2.7 Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio e sulla conversione di EtOH alla pressione di 3000 kPa<sup>13</sup>

 Tabella 2.5 Effetto della pressione sulla costante di equilibrio della reazione di sintesi diretta del DEC a 473.15 K<sup>13</sup>

Pressione (kPa)	Costante di equilibrio ( $\times 10^{-5}$ )
40000	0.561
50000	0.7995
60000	1.068
70000	1.3641
80000	1.6863
100000	2.4033
120000	3.2102
150000	4.5751

L'aumento dei valori relativi alla costante di equilibrio all'aumentare della temperatura è da attribuire ad un aumento della velocità di reazione<sup>14</sup>. La dipendenza della costante dalla temperatura può essere espressa mediante la legge di Arrhenius (Equazione (2.16)), in cui  $E_a$  rappresenta l'energia di attivazione e A è una costante adimensionata pre-esponenziale. Riarrangiando quest'ultima espressione si ottiene l'Equazione (2.17), dalla quale tale dipendenza si può notare anche più facilmente.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2.16}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$
(2.17)

L'energia di attivazione  $E_a$ , in realtà, è una energia di attivazione "apparente" e può essere stimata per mezzo dell'Equazione (2.18), che evidenzia come la velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura.

$$E_{a} = -R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} = RT^{2} \frac{\partial \ln k}{\partial T}$$
(2.18)

Il termine "apparente" fa riferimento al fatto che la reazione globale è il risultato di una serie di intermedi e che, come tale, l'energia di attivazione complessiva è data dalla somma di diversi contributi. L'impiego dei catalizzatori e degli agenti disidratanti, infatti, risulta utile proprio per indirizzare la reazione verso percorsi alternativi, cui corrispondono intermedi di reazione più stabili ed energie di attivazione minori. In questo modo si riescono a superare le limitazioni termodinamiche della reazione di sintesi diretta vera e propria.

Il carattere esotermico della reazione suggerisce comunque che, in base alle considerazioni appena fatte, ci sarà sempre un valore di temperatura oltre il quale la produzione di DEC inizierà a calare. Temperature elevate, inoltre, comportano anche la formazione di prodotti secondari indesiderati come aldeidi e acetale, e quindi una diminuzione della selettività in DEC della reazione<sup>15</sup>. Questo comportamento è stato confermato da evidenze sperimentali<sup>16–18</sup>. Nella Figura 2.8 si riporta, a titolo esemplificativo, un grafico relativo all'andamento della produzione di DEC in funzione della temperatura.



**Figura 2.8** Effetto della temperatura di reazione sul quantitativo di DEC prodotto per sintesi diretta con impiego di acetonitrile come agente disidratante (Condizioni di reazione: 0.17 g di CeO<sub>2</sub> come catalizzatore, 100 mmol di EtOH, 200 mmol di acetonitrile, pressione 0.5 MPa, tempo di reazione pari a 4 h)<sup>17</sup>

## 2.3 Catalizzatori per la sintesi diretta di DEC

Appurato il carattere non spontaneo della sintesi diretta di dietilcarbonato, vengono ora introdotte una serie di possibili soluzioni per mezzo delle quali risulta possibile superare le limitazioni intrinseche della reazione ed aumentare consistentemente il suo svolgimento, fino a raggiunge dei valori di resa soddisfacenti.

Il problema relativo all'attivazione dell'anidride carbonica può essere superato impiegando un opportuno catalizzatore. In letteratura è possibile trovare una serie di studi che indagano gli effetti dell'impiego di catalizzatori sia in fase omogenea che in fase eterogenea<sup>19–21</sup>. Sebbene i catalizzatori omogenei esibiscano efficienze elevate, il loro impiego è abbastanza scoraggiato dall'introduzione di difficoltà dovute alla separazione dei prodotti finali di reazione, che quindi limita fortemente la possibilità per il catalizzatore di poter essere riciclato. Negli ultimi decenni, i catalizzatori eterogenei, e in particolare gli ossidi dei metalli di transizione e di quelli delle terre rare, hanno ottenuto grande attenzione a livello scientifico e sono stati ampiamente studiati come promotori strutturali ed elettronici per migliorare l'attività, la selettività e la stabilità termica dei catalizzatori utili a questa applicazione. Tra i più promettenti catalizzatori studiati in letteratura ci sono il diossido di zinco (ZrO<sub>2</sub>), il diossido di cerio (CeO<sub>2</sub>) e gli ossidi misti.

Gli ossidi metallici sono chimicamente, meccanicamente e termicamente stabili. Essi possiedono, inoltre, notevoli proprietà redox e sono dotati sia di siti acidi sia di siti basici, caratteristica che, come si discuterà più avanti, risulta essere fondamentale per il miglioramento della produzione di DEC. Il diossido di cerio è, però, il composto che ha maggiormente richiamato l'attenzione degli studiosi: la sua già consolidata utilità in applicazioni in ambito ambientale ed energetico, infatti, fa sì che questo composto possa rappresentare una concreta soluzione per lo sviluppo della rotta di sintesi diretta dei carbonati dialchilici.

### 2.3.1 Il diossido di Cerio (CeO<sub>2</sub>)

Il cerio è il metallo appartenente al gruppo delle terre rare, e in particolare alla serie dei lantanidi, più abbondante in natura, al pari dello zinco. Esso ha una struttura elettronica variabile ed esiste in due diversi stati di ossidazione,  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$ . È, inoltre, un materiale morbido, duttile e malleabile che si ossida facilmente in aria a temperatura ambiente e forma il diossido di cerio (CeO<sub>2</sub>).

La *ceria*, nome alternativo con il quale si indica spesso il diossido di cerio, è un materiale dotato di una struttura fluoritica. Grazie alle sue notevoli proprietà acido-base e redox, viene utilizzato in diverse applicazioni. Le più comuni prevedono il suo impiego come catalizzatore o come supporto attivo per la catalisi in reazioni che portano alla produzione di idrogeno (*water-gas shift*, ossidazione di CO in presenza di idrogeno, eccetera) o in reazioni organiche (idrogenazione di composti insaturi, isomerizzazione, ossidazione, sostituzione, adizione, eccetera). La chiave del successo di questo composto sta nella sua capacità di modificare il suo stato di ossidazione in un opportuno range di temperatura senza modificare la sua integrità strutturale<sup>22</sup>. Di notevole importanza tecnologica sono, inoltre, la resistenza meccanica, la conduttività di ioni ossigeno, la capacità di immagazzinare ossigeno (*Oxygen storage capacity*, OSC), la presenza di vacanze di ossigeno e la bassa differenza di potenziale redox tra le specie  $Ce^{3+} e Ce^{4+}$ . Gli unici svantaggi consistono nella sinterizzazione termica a temperature elevate e nella disattivazione della coppia redox, che porta conseguentemente ad una diminuzione sia della OSC sia dell'attività catalitica.

La scelta di utilizzare CeO<sub>2</sub> per promuovere la reazione di sintesi diretta di DEC è legittimata da superficie esposta altamente attiva, elevata area superficiale relativa, elevato numero di siti attivi ed eccellente rapporto superficie su volume, tutte caratteristiche che, il più delle volte, favoriscono le performance catalitiche nelle applicazioni di solidi nanocristallini. In aggiunta, alcuni studi di letteratura riportano la maggiore attività da parte dei catalizzatori  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  rispetto a  $ZrO_2^{23}$ .

Le proprietà di cui è dotato CeO<sub>2</sub>, rendono questo composto particolarmente adatto per tutte quelle reazioni che vengono catalizzate da acidi e/o basi, come la chetonizzazione degli acidi carbossilici e la disidratazione dei dioli ad alcoli saturi<sup>21</sup>.Queste stesse proprietà dipendono fortemente dalla morfologia delle nanoparticelle di CeO<sub>2</sub><sup>24</sup>, pertanto risulta davvero importante capire la relazione che lega le diverse morfologie all'attività catalitica. Negli ultimi anni sono stati fatti enormi progressi nella sintesi di CeO<sub>2</sub> nanostrutturato con diverse morfologie e nell'investigazione delle diverse proprietà, dipendenti da forma e dimensioni, di questi composti. Con l'utilizzo di metodi ben sviluppati, si è riusciti a sintetizzare CeO<sub>2</sub> con morfologia di nanoparticelle, nanosfere, nanocubi, *nanorods*, eccetera<sup>24</sup>. Tra i diversi metodi con i quali si è riusciti a sintetizzare queste diverse tipologie di materiale, la sintesi idrotermale è vista come la strategia più efficiente ed economica<sup>24</sup>.

Il meccanismo di reazione che viene preso in considerazione nel presente progetto di Tesi viene proposto per la sintesi diretta di dimetilcarbonato<sup>25</sup>, ma il concetto può essere esteso, in generale, alla sintesi dei carbonati dialchilici a partire da alcoli. Lo schema di reazione viene illustrato in Figura 2.9.

siti basici 
$$H^+ + CH_3CH_2O^- \rightleftharpoons H^+ + CH_3CH_2OCO_2^-$$
  
 $CH_3CH_2OH$   
siti acidi  $CH_3CH_2^+ + OH^-$   
 $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$   
 $CH_3CH_2^+ + CH_3CH_2OCO_2^- \rightleftharpoons DEC$ 

Figura 2.9 Meccanismo di reazione per la sintesi diretta di DEC in presenza di un ossido metallico bifunzionale

I siti basici "attivano" gli alcoli e l'anidride carbonica; quelli acidi forniscono, nell'ultimo step di reazione, gruppi achilici provenienti dalle molecole di alcol. In particolare, l'alcol viene adsorbito sui siti basici del catalizzatore, generando delle specie alcosside che producono rapidamente un carbonato alchilico. Sui siti acidi, invece, l'adsorbimento dell'alcol porta alla formazione di carbocationi che reagiscono con gli anioni carbonati dando vita ai carbonati dialchilici finali.

Come già accennato in precedenza, il cerio esiste in due diversi stati di ossidazione:  $Ce^{3+} e$  $Ce^{4+}$ . Generalmente la riduzione da  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  avviene quando viene liberato l'ossigeno, mentre l'ossidazione da  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$  quando l'ossigeno viene riassorbito durante la riossidazione (Equazione (2.19)).

$$2 \operatorname{CeO}_2 \rightleftharpoons \operatorname{Ce}_2 \operatorname{O}_3 + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2$$
 (2.19)

Il catione  $Ce^{4+}$  viene solitamente considerato più stabile del catione  $Ce^{3+}$  a causa della sua struttura elettronica [Xe]4f<sup>0</sup> che è, per l'appunto, più stabile rispetto alla [Xe]4f<sup>1</sup> del catione  $Ce^{3+}$ . Inoltre, allo stato di ossidazione più elevato si associa un raggio ionico maggiore ed una acidità più marcata secondo Lewis.

#### 2.3.2 Gli ossidi misti Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Il dopaggio è una operazione che viene spesso realizzata in ambito catalitico per migliorare le proprietà e, conseguentemente, l'attività catalitica di un catalizzatore. Il dopaggio dell'ossido di cerio con altri cationi consente di modificare sia le proprietà bulk sia quelle superficiali del composto. Aggiungere dopanti isovalenti, come  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$  o  $Ti^{4+}$ , oppure aliovalenti, come  $La^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Mn^{2+/3+}$  o  $Fe^{2+/3+}$ , porta alla stabilizzazione dell'area superficiale e della dimensione dei cristalliti. Inoltre, l'aggiunta di dopanti migliora la conduttività ionica, facilita la formazione di vacanze di ossigeno e migliora le proprietà di mobilità dell'ossigeno stesso. CeO<sub>2</sub> dopato con zirconio ha mostrato un elevato potenziale in un gran numero di applicazioni catalitiche<sup>26</sup>.

## 2.4 Agenti disidratanti: funzione e classificazione

La presenza di un agente disidratante, capace di allontanare tutta l'acqua presente nel sistema, rende possibile lo spostamento dell'equilibrio della reazione verso i prodotti, quindi verso il DEC. Secondo il principio di Le Châtelier, la partecipazione di un composto di questo tipo alla reazione di sintesi diretta di carbonati organici è da affiancare all'azione di un catalizzatore per superare i limiti termodinamici di cui si è discusso in precedenza. L'agente disidratante che è stato utilizzato per l'esecuzione dei test catalitici del presente progetto di Tesi è la 2-cianopiridina.

Come già descritto in precedenza (Equazione (2.2)), la reazione di sintesi diretta di DEC porta alla produzione di acqua come unico sottoprodotto. Se questo aspetto, da un lato, costituisce un punto di forza per la reazione, dato che conferma la sua vocazione *green* ed ecologica, dall'altro rappresenta un ostacolo per l'ottenimento di rese di DEC elevate. L'equilibrio termodinamico del sistema, infatti, viene raggiunto in maniera molto rapida in presenza di acqua e la produzione di dietilcarbonato viene fortemente limitata. Inoltre, nel sistema di reazione potrebbe essere involontariamente introdotto un ulteriore quantitativo di acqua, derivante, ad esempio, dall'utilizzo di etanolo non anidro al 100%, dall'umidità ambientale oppure da una non completa asciugatura del catalizzatore prima dell'esecuzione della prova. Da qui nasce l'esigenza di impiegare un agente disidratante, capace di rimuovere sia l'acqua prodotta che quella introdotta durante le fasi di preparazione dei vari test per aumentare la produzione di dietilcarbonato.

In letteratura sono stati testati e opportunamente studiati diversi agenti disidratanti<sup>27</sup>. Un buon agente disidratante è capace di non influenzare l'attivazione dei substrati e quindi di coesistere con la reazione di formazione del carbonato organico. È possibile raggruppare le sostanze disidratanti in due principali macrocategorie, a seconda di come queste esercitano la

loro principale funzione. Si parla infatti di sistemi reattivi e di sistemi non reattivi: la principale differenza tra i due sta nel fatto che i sistemi non reattivi evitano il coinvolgimento diretto delle specie presenti nell'ambiente di reazione, con le quali quindi essi non reagiscono in alcun modo per rimuovere l'acqua.

La disidratazione non reattiva ha il vantaggio di influenzare in minima parte l'attività catalitica e la cinetica di reazione. I sistemi disidratanti non reattivi possono essere ancora classificati in sistemi in fase gassosa, sistemi a membrana e sistemi di separazione con assorbenti inorganici. I sistemi in fase gassosa sono i più semplici e convenienti da impiegare ma non portano all'ottenimento di rese elevate. L'impiego delle membrane è economico perché non richiede l'utilizzo di grandi quantità di energia e non porta alla formazione di sottoprodotti, ma, al tempo stesso, presuppone l'adozione di una particolare configurazione reattoristica e limita la pressione di  $CO_2$  raggiungibile per questioni di permeazione. Nell'ultima categoria, quella dei sistemi di separazione con assorbenti inorganici, rientrano i setacci molecolari e le zeoliti.

Gli agenti disidratanti reattivi, invece, possono essere sia composti organici che inorganici. Essi sono più versatili rispetto ai sistemi non reattivi perché non impongono limitazioni sulle temperature e le pressioni di esercizio. Inoltre, la loro eventuale presenza nel sistema di reazione produce un ulteriore effetto positivo sulla sintesi diretta del DEC. La reazione di rimozione dell'acqua, infatti, è leggermente più esotermica rispetto a quella di sintesi diretta<sup>27</sup>. La quantità di calore che viene generata dalla reazione di disidratazione è in grado di accelerare, così, la produzione del carbonato organico (Figura 2.10).



**Figura 2.10** Diagrammi energetici relativi, rispettivamente, alla sintesi diretta di DMC, all'idratazione di un nitrile e alla combinazione delle due reazioni<sup>27</sup>

La scelta del composto disidratante da utilizzare per spingere la sintesi verso rese elevate deve tener conto di tre aspetti fondamentali:

- evitare la formazione di sottoprodotti indesiderati che risultano difficili da separare dal DEC o, peggio ancora, che possono costituire un rifiuto;
- contribuire al mantenimento del carattere green della reazione, escludendo quindi l'impiego di composti più tossici o corrosivi rispetto a fosgene o monossido di

carbonio, i principali reagenti attualmente impiegati nelle rotte di sintesi di DEC commerciali;

• impedire la disattivazione del catalizzatore.

Gli agenti disidratanti reattivi possono essere classificati, in generale, come sistemi catalitici e sistemi non catalitici, a seconda del fatto che la reazione di disidratazione avvenga, rispettivamente, in presenza o in assenza di un catalizzatore. I sistemi non catalitici, secondo le fonti di letteratura, favoriscono sicuramente lo svolgimento della reazione di sintesi diretta ma non consentono di ottenere valori di resa particolarmente elevati, molto probabilmente a causa dell'instaurazione di un equilibrio di tipo chimico tra le specie disidratanti, altamente reattive, e l'acqua, che impedisce così alla sintesi di proseguire. Nel caso della produzione del DMC, ad esempio, tali valori non superano il 40%. Tra i principali agenti disidratanti non catalitici ci sono lo iodometano (CH<sub>3</sub>I), il trimetil fosfato (TMP), il dicicloesil carbodiimide (DCC), gli acetali, l'ossido di butilene e i liquidi ionici. Nei sistemi disidratanti catalitici, invece, la reazione di disidratazione del sistema, avvenendo su un catalizzatore, difficilmente viene limitata dal raggiungimento di un equilibrio chimico e, in questo modo, la sintesi di DEC procede spedita. È evidente quindi che, per questa ultima tipologia di sistemi disidratanti, la difficoltà sta nel trovare un catalizzatore da impiegare che sia in grado di esercitare simultaneamente e sotto le medesime condizioni la sua funzione sia sulla reazione di sintesi diretta sia su quella di disidratazione. CeO<sub>2</sub>, di cui si è discusso nella precedente sezione 2.3, è uno dei catalizzatori che, ad oggi, si è dimostrato essere tra i più promettenti per la sintesi dei carbonati organici grazie, soprattutto, alle sue particolari proprietà acido-base. Esso, oltre alla sintesi del DEC, riesce a catalizzare la reazione di idratazione dei nitrili<sup>28</sup>, composti organici dotati del gruppo funzionale -C≡N. Verso lo studio del comportamento di tali composti, quindi, si sta orientando la ricerca di un opportuno sistema catalizzatore-agente disidratante che possa spingere al massimo la sintesi diretta dei carbonati organici. Ad oggi, i risultati più interessanti sono stati ottenuti impiegando l'acetonitrile, il benzonitrile e la 2-cianopiridina per la rimozione di acqua.

#### 2.4.1 La 2-cianopiridina

In questo progetto di Tesi si è deciso, basando questa scelta sugli studi effettuati da diversi gruppi di ricerca e reperibili in letteratura<sup>29–31</sup>, di adottare la 2-cianopiridina (2-CP) come agente disidratante. A temperatura ambiente questo composto organico si presenta come un solido cristallino dal colorito tra il bianco e il giallo, che fonde a basse temperature (circa 26°C). La reazione di rimozione di acqua, che segue lo schema riportato nell'Equazione (2.20), porta alla formazione di 2-picolinamide (2-PA) e avviene sui siti basici di cui dispone l'ossido di cerio<sup>27</sup>.

$$(2.20)$$

L'impiego della 2-CP come agente disidratante nel sistema di reazione comporta alcuni vantaggi. L'idratazione del nitrile alla corrispondente ammide è stechiometrica, pertanto l'acqua presente nel sistema viene rimossa completamente senza che si presentino limitazioni dovute al raggiungimento dell'equilibrio chimico. Inoltre, un altro vantaggio è costituito dalle proprietà del prodotto di idratazione. La 2-PA, infatti, a differenza di altre ammidi prodotte per idratazione dei corrispondenti nitrili che possono portare ad inibizione, non ha alcuna influenza sulla reazione di sintesi diretta<sup>31</sup>. Oltre a ciò, è fondamentale per evitare la disattivazione del catalizzatore la capacità della 2-PA di desorbirsi dalla superficie dell'ossido di cerio. La formazione di legami idrogeno, tra l'idrogeno del gruppo ammidico e l'azoto presente nell'anello piridinico e situato accanto al gruppo ammidico, indebolisce, infatti, le interazioni tra i gruppi NH<sub>2</sub> delle ammidi e i siti basici del catalizzatore. Nella Figura 2.11 si riporta, a titolo di esempio, il confronto tra il comportamento della benzammide e quello della 2picolinamide a contatto con l'ossido di cerio. Si può notare facilmente che la formazione dei legami a idrogeno impedisce l'avvelenamento del catalizzatore, che invece viene disattivato nel caso della benzammide.



Figura 2.11 Modello di adsorbimento di 2-PA (in basso) e di benzammide su ossido di cerio<sup>27</sup>

È necessario, però, precisare che quanto detto è stato opportunamente testato e validato per la reazione di sintesi del DMC<sup>31</sup>, mentre per la produzione del DEC, purtroppo, le poche fonti di letteratura disponibili non consentono di supportare con l'evidenza sperimentale che la 2-PA abbia lo stesso ruolo. Si può comunque supporre con ragionevole certezza che il comportamento dell'ammide sia analogo anche nel caso della sintesi del secondo omologo della famiglia dei carbonati organici.

Il quantitativo di agente disidratante presente nel sistema di reazione influenza la produzione del carbonato organico. Nello studio di Giram *et al.*<sup>32</sup> è stato dimostrato che la resa di DEC aumenta all'aumentare della 2-CP: in particolare, si ha un valore di massimo per la resa quando etanolo e 2-cianopiridina sono in rapporto stechiometrico tra loro (Figura 2.12). Tale comportamento è da imputare al fatto che, per basse concentrazioni di 2-CP, l'acqua che si forma non è rimossa in maniera efficace e quindi la formazione dei prodotti viene limitata dal raggiungimento dell'equilibrio. Ad alte concentrazioni (superiori allo stechiometrico), invece, la disponibilità di EtOH è ridotta e quindi non si ha ulteriore formazione di DEC.



Figura 2.12 Effetto del quantitativo di 2-CP sulla resa di DEC<sup>32</sup>

L'ultimo, ma non meno importante, motivo per cui la scelta dell'agente disidratante è ricaduta sulla 2-CP sta nella possibilità di riconvertire, se opportunamente separata dalla miscela di reazione, la 2-PA al corrispondente nitrile di partenza tramite disidratazione della molecola. La 2-cianopiridina è quindi potenzialmente riutilizzabile innumerevoli volte nell'esercizio della sua funzione sul sistema di reazione.

#### 2.4.2 Percorsi di reazione

A seconda dei reagenti e delle condizioni presenti al suo interno, il sistema di reazione può seguire diversi percorsi di reazione, i quali portano alla produzione di sottoprodotti che possono essere molto diversi tra loro per natura e quantità. È particolarmente importante, quindi, studiare nel dettaglio quelli che possono essere i potenziali percorsi di reazione per comprendere meglio il comportamento del sistema. All'interno del complesso nel quale avviene la reazione di sintesi diretta di DEC su ossido di cerio in presenza di 2-CP, oltre alle già citate reazioni di sintesi del carbonato organico e di idratazione della 2-cianopiridina (Equazione (2.2) ed Equazione (2.20), rispettivamente), è previsto che possano avvenire altre cinque reazioni all'interno del sistema<sup>32</sup>. Tali reazioni, che vengono riportate nel dettaglio dall'Equazione (2.21) all'Equazione (2.25), portano alla produzione di etilpicolinato (EP), etilcarbammato (EC) ed etilpicolinimidato (EPI).

$DEC + NH_3 \rightleftharpoons EC + EtOH$	(2.21)
$2 - CP + EtOH \rightarrow EPI$	(2.22)
$2 - PA + EtOH \rightleftharpoons EP + NH_3$	(2.23)
$EP + NH_3 \rightleftharpoons EPI + H_2O$	(2.24)
$DEC + 2 - PA \rightleftharpoons EC + EPI$	(2.25)

Per maggior completezza si riporta in Figura 2.13 uno schema in cui vengono riassunte tutte le reazioni, di cui si è appena discusso, che possono avvenire nel sistema di reazione studiato.



Figura 2.13 Possibili percorsi di reazione per la sintesi diretta di DEC utilizzando 2-CP come agente disidratante<sup>32</sup>

In mancanza di agente disidratante l'unico prodotto indesiderato che si può ottenere, considerando le temperature di esercizio alle quali si è deciso di lavorare, è l'aldeide acetica dietilacetale (ADA), una molecola che viene prodotta per reazione tra l'acetaldeide e l'etanolo<sup>33</sup> (Equazione (2.26)). L'acetaldeide viene a formarsi per deidrogenazione dello ione etossi. La sua formazione può seguire due diversi meccanismi competitivi<sup>34</sup>, illustrati entrambi nella Figura 2.14 sottostante.

$$CH_3CHO + 2 CH_3CH_2OH \rightleftharpoons (CH_3CH_2O)_2CHCH_3 + H_2O$$

$$(2.26)$$



Figura 2.14 Meccanismi competitivi per la formazione di acetaldeide a partire dallo ione etossi su ossido di cerio<sup>34</sup>

Per temperature superiori a quelle operative, invece, vi è la possibilità che si formi come ulteriore sottoprodotto di reazione anche dietiletere<sup>21</sup>. La scelta di operare alla temperatura di *set-point* di 130 °C, infatti, è da attribuire alla volontà di non andare a compromettere la selettività a DEC.

# 2.5 Effetto della pressione e del tempo di reazione sulla sintesi diretta

Parametri come la pressione, la temperatura e il tempo possono influenzare lo svolgimento della reazione di sintesi diretta del dietilcarbonato che, come già visto, è comunque fortemente limitata dal punto di vista termodinamico e necessita dell'azione di un catalizzatore per poter avvenire.

Un aumento della pressione può portare, come accennato precedentemente, ad un incremento del numero delle moli di  $CO_2$  presenti nel sistema e quindi, secondo il principio di Le Châtelier, ad un effetto benefico sulla resa della reazione di sintesi diretta. Tuttavia è stato studiato<sup>32</sup> che all'aumentare della pressione si ha un aumento della resa soltanto fino ad un certo valore di pressione, superato il quale poi essa inizia a diminuire in maniera netta. Il grafico riportato in Figura 2.15 mostra l'andamento della resa di DEC in funzione della pressione di  $CO_2$  nel sistema.



Figura 2.15 Effetto della pressione di CO<sub>2</sub> sulla resa di DEC<sup>32</sup>

Per ciò che riguarda l'effetto del tempo sulla reazione, alcuni studi di letteratura<sup>35,36</sup> affermano che aumentare la durata della reazione favorisce la produzione di DEC. Anche in questo caso però la produzione può essere aumentata fino al raggiungimento di un *plateau*, ovvero di un valore massimo di dietilcarbonato prodotto, che corrisponde all'instaurazione dell'equilibrio di formazione e che varia, ovviamente, a seconda delle condizioni di reazione (temperatura, rapporti tra reagenti, eccetera). La velocità con la quale viene raggiunto questo *plateau* è influenzata dalla quantità di catalizzatore presente nel sistema di reazione: un maggior quantitativo di catalizzatore, infatti, comporta un aumento della disponibilità dei siti attivi e, di conseguenza, implica una attivazione dei reagenti ed uno svolgimento della reazione più rapidi. In Figura 2.16 viene illustrato proprio l'effetto della variazione di sintesi del dietilcarbonato su CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (grafico A) e del dimetilcarbonato su CeO<sub>2</sub> (grafico B). I dati presentati fanno riferimento a *set* di prove che sono state eseguite, chiaramente, a parità di condizioni.



**Figura 2.16** Dipendenza dal tempo e dalla quantità di catalizzatore della reazione di sintesi diretta di DEC su  $CeO_2$ -Zr $O_2$  (A) e di DMC su  $CeO_2$  (B). Figure tratte da articoli<sup>35,36</sup> con modifiche

# 3. Materiali e metodi

In questo capitolo vengono descritte le procedure sperimentali che sono state seguite per sintetizzare e caratterizzare i catalizzatori che sono stati testati per la realizzazione di questo studio. Ogni procedura è accompagnata da un breve approfondimento sui principi teorici che sono alla base delle diverse tecniche. Successivamente viene descritta nel dettaglio la sequenza delle procedure seguite per la realizzazione dei test catalitici, a partire dalle fasi di preparazione e caricamento dei reagenti nel reattore, fino al *work-up* post reazione. In ultima analisi viene trattata approfonditamente la tecnica di gas-cromatografia che è stata utilizzata sia per identificare che per quantificare i prodotti di reazione.

# 3.1 Preparazione dei catalizzatori: modalità di sintesi

La preparazione di un catalizzatore eterogeneo è un processo abbastanza delicato. Ogni step deve essere eseguito con molta cura ed attenzione, in quanto anche piccoli cambiamenti possono influire sulle caratteristiche del prodotto finale. La caratterizzazione è necessaria per valutare l'effetto che le diverse modalità di sintesi possono avere sulle proprietà del catalizzatore.

Si è soliti distinguere i catalizzatori eterogenei in bulk e supportati. I primi sono dei metalli o loro ossidi resi altamente porosi per aumentarne l'area superficiale, i secondi, invece, sono metalli finemente dispersi (fase attiva) su un supporto poroso inerte. In questo progetto ci si è occupati esclusivamente di sintetizzare ossido di cerio bulk, sia puro sia dopato con zirconio, utilizzando le tecniche di precipitazione e di sintesi idrotermale, che vengono descritte in dettaglio nell'immediato. In generale, comunque, la maggior parte dei metodi di sintesi utilizzati per la preparazione di catalizzatori nanostrutturati a base di ceria prevede il coinvolgimento di sali di cerio e la precipitazione di questi sali per reazione con gruppi OH<sup>-</sup> derivanti da reagenti appositamente impiegati (NaOH, urea, ammoniaca, eccetera) o dall'idrolisi dell'acqua<sup>37</sup>.

In seguito alla preparazione, ogni catalizzatore ottenuto è stato poi sottoposto a calcinazione ad una temperatura di 550 °C per due ore. Questo trattamento consente di eliminare le molecole dei composti (come acqua, carbonati, NO<sub>x</sub>, eccetera) che rimangono adsorbite sulla superficie del catalizzatore e che potrebbero limitarne l'attività o, addirittura, avvelenarlo, saturando i siti attivi. Se svolto a temperature troppo elevate, il trattamento potrebbe portare ad una diminuzione della basicità del catalizzatore e ad un aumento della cristallinità della con conseguente diminuzione della porosità<sup>38</sup>.

#### 3.1.1 La tecnica della precipitazione

Il metodo di sintesi per precipitazione (P) è uno dei più usati per la preparazione dei catalizzatori bulk ma può essere usato anche per preparare catalizzatori supportati o misti. Esso consiste, essenzialmente, di tre fasi:

1. Dissoluzione: i precursori, in genere sotto forma salina (generalmente dei nitrati, che sono preferiti ai cloruri e ai solfati), vengono disciolti in acqua o in un altro solvente, per formare una soluzione omogenea;

- 2. Precipitazione: successivamente si regola il pH della soluzione preparata con una certa quantità di una sostanza basica o acida (detta agente precipitante) per permettere ai sali di precipitare. In alternativa è possibile ottenere lo stesso risultato tramite una trasformazione fisica (come l'evaporazione del solvente);
- Filtrazione ed essiccamento: la massa solida ottenuta viene raccolta e fatta gradualmente essiccare ad una temperatura vicina al punto di ebollizione del solvente. Si ottiene un solido dalla forma molto irregolare che viene macinato in polvere.

La seconda fase, quella di precipitazione di un solido cristallino, può essere vista, a sua volta, come una sequenza di tre fasi: supersaturazione, nucleazione e crescita/agglomerazione. Grazie alla reazione chimica che avviene tra i precursori metallici e l'agente precipitante, si raggiunge la condizione di supersaturazione per la quale si ha, in seguito a piccole perturbazioni del sistema instabile, la precipitazione. La nucleazione, poi, porta alla formazione di cluster della nuova fase. Solitamente i prodotti della precipitazione devono avere delle specifiche proprietà, come composizione chimica definita, purezza, dimensione delle particelle, eccetera. Le ultime due fasi hanno particolare importanza perché contribuiscono in maniera determinante all'ottenimento di specifiche dimensioni, morfologie e proprietà del prodotto finale. Sia la nucleazione che la crescita vengono fortemente influenzate dalla tipologia di agente precipitante, dalla temperatura, dal pH, dall'agitazione, dalla concentrazione dei reagenti e dal tempo di sintesi, inteso come durata complessiva di tutte le fasi che precedono la calcinazione.

Per la preparazione dei catalizzatori di ossido di cerio nanostrutturati per precipitazione sono stati preparati 100 mL di soluzione acquosa 0.35 M di Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Si è poi regolato il pH della soluzione fino a raggiungere un valore pari a 11, aggiungendo goccia a goccia una soluzione 2 M di NH<sub>4</sub>OH. Successivamente si è lasciato il tutto in agitazione per un'ora, in modo tale da far avvenire la precipitazione. La sospensione ottenuta è stata centrifugata per 15 minuti a 5000 rpm, in maniera tale da riuscire a separare la fase solida da quella liquida. Il precipitato è stato lavato con acqua ultra pura. Gli step di centrifugazione e lavaggio sono stati ripetuti, in sequenza e alle medesime condizioni, per due volte. Terminata questa prima fase di preparazione, il prodotto di sintesi è stato lasciato in stufa per una notte alla temperatura di 70 °C, per completare l'essiccamento del solido ottenuto. Una volta asciutto, il catalizzatore è stato ridotto in polvere con l'aiuto di un mortaio e poi messo a calcinare in forno. La temperatura di calcinazione (550 °C) è stata raggiunta partendo da un valore di temperatura pari a quella ambientale, con una rampa di temperatura di 5 °C/min, ed è stata mantenuta per due ore.

#### 3.1.2 La tecnica della sintesi idrotermale

La sintesi idrotermale (HT) è un metodo largamente impiegato per la preparazione dei catalizzatori. Essa consiste in una reazione chimica che avviene in una soluzione acquosa ad una temperatura superiore a quella del punto di ebollizione dell'acqua. A seconda della temperatura alla quale viene condotta la sintesi si può parlare di sintesi subcritica (100-240 °C) o di sintesi supercritica (la temperatura può raggiungere fino 1000 °C). Solitamente questo metodo di preparazione viene condotto in speciali ambienti sigillati o in autoclavi capaci di resistere ad alte pressioni. Le proprietà chimico-fisiche dei prodotti che si ottengono dalla sintesi idrotermale sono molto specifiche. In particolare, questa tecnica di sintesi è usata per ottenere nanomateriali con una grande varietà di caratteristiche morfologiche, come nanoparticelle, nanosfere, nanotubi, nanorods, eccetera.
La preparazione dei catalizzatori mediante sintesi idrotermale presenta diversi vantaggi, come il facile controllo e la manipolazione delle condizioni di reazione, l'ottenimento di prodotti uniformi, le alte rese, il basso impatto a livello ambientale e il basso consumo di energia. Le condizioni di reazione alle quali viene svolto il processo di sintesi possono essere raggruppate in fattori interni (come la natura e la concentrazione dei reagenti, il pH e la pressione dell'ambiente di reazione) e fattori esterni al sistema di reazione (temperatura di reazione). Il loro preciso controllo, però, può rappresentare una criticità nella preparazione di prodotti *target*<sup>39</sup>.

I parametri di sintesi giocano, quindi, un ruolo molto importante sull'ottenimento di precise proprietà fisiche e chimiche per la ceria. Osservando la mappa concettuale di Figura 3.1, si può notare facilmente come varia la morfologia dell'ossido di cerio al variare sia della concentrazione dell'agente precipitante sia della temperatura di invecchiamento. Un aumento della concentrazione dell'agente precipitante comporta un aumento della dimensione delle particelle, mentre un aumento della temperatura di invecchiamento favorisce la formazione di una morfologia più stabile<sup>40</sup>.



**Figura 3.1** Variazione della morfologia dell'ossido di cerio in funzione delle condizioni di sintesi idrotermale (asse x: concentrazione di agente precipitante; asse y: temperatura di invecchiamento)<sup>40</sup>

In questo lavoro, i catalizzatori preparati con sintesi idrotermale sono stati ottenuti utilizzando idrossido di sodio (NaOH) come agente precipitante. Sono stati sintetizzati dei campioni di ceria con diversa morfologia. Per la sintesi dei nanocubi sono stati preparati 10 mL di soluzione 2 M di nitrato di cerio esaidrato (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) e 70 mL di soluzione 8 M di NaOH. La soluzione di NaOH è stata poi aggiunta, goccia a goccia, a quella di nitrato di cerio per far avvenire la precipitazione. Il sistema è stato mantenuto in agitazione per un'ora. Successivamente sono stati aggiunti 70 mL di acqua ultra pura e il tutto è stato posto in autoclave. Il reattore è stato sottoposto a trattamento termico, in forno, alla temperatura di 180 °C per 24 ore. A trattamento completato, il reattore è stato raffreddato e si è recuperato il precipitato che è stato sottoposto a cicli di centrifugazione/lavaggio prima con acqua, fino al raggiungimento di un pH neutro, ai quali è seguito un ultimo lavaggio con etanolo. Lo *step* di centrifugazione è stato eseguito a 5000 rpm per 5 minuti. Al termine delle operazioni di lavaggio il campione è stato lasciato ad essiccare in stufa alla temperatura di 70 °C per una notte.

Seguendo una procedura del tutto analoga a quella appena descritta, ma preparando una soluzione 4 M di NaOH e mantenendo la temperatura del forno a 150 °C per 24 ore, si è ottenuto un catalizzatore dotato di una particolare morfologia, che verrà definita nel seguito morfologia "mista", per la quale è stata notata la compresenza di diverse strutture morfologiche (nanocubi e *nanorods* su tutte). Maggiori dettagli in merito a questa particolare morfologia ottenuta verranno forniti nel successivo capitolo 4, in fase di presentazione e commento dei risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione e dai test catalitici.

Per la sintesi dei *nanorods*, sia di ceria pura che di ceria dopata con zirconio  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , si è utilizzata, invece, la seguente procedura. Sono stati preparati 20 mL di soluzione 1 M di  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e ossinitrato di zirconio idrato  $(ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O)$ : i due nitrati sono stati considerati in rapporto molare tra di loro, a seconda del campione che si è voluto sintetizzare. Sono stati poi aggiunti, goccia a goccia, 130 mL di soluzione 6 M di NaOH, in modo da far avvenire la precipitazione. Dopo aver lasciato il sistema in agitazione per un'ora, sono stati aggiunti 25 mL di acqua ultra pura e si è riposto il tutto in autoclave. L'autoclave è stata mantenuta alla temperatura di 100 °C per 24 ore, al termine delle quali, dopo aver proceduto al raffreddamento della stessa, il precipitato ottenuto è stato recuperato. I successivi passaggi di lavaggio/centrifugazione ed essicamento finale del campione sono stati eseguiti con la stessa procedura utilizzata per la sintesi delle altre morfologie.

Analogamente a quanto fatto per i catalizzatori sintetizzati con precipitazione, il campione, una volta essiccato, è stato polverizzato con il mortaio e successivamente calcinato in forno alla temperatura di 550 °C per due ore. Il riscaldamento è stato realizzato con una rampa di 5°C/min.

# 3.2 Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

Caratterizzare un catalizzatore vuol dire effettuare una misura quantitativa delle proprietà chimiche e fisiche che determinano la sua attività. Le specifiche caratteristiche di ciascun catalizzatore sintetizzato, infatti, vanno ad influire, come si vedrà nel seguito, sui risultati dei test effettuati e quindi sulla sintesi diretta del DEC, pertanto è importante che le diverse analisi vengano condotte nella maniera più accurata possibile.

In questo paragrafo vengono ora illustrate nel dettaglio le diverse tecniche di analisi con le quali si sono caratterizzati i sistemi catalitici sintetizzati. Si è deciso di utilizzare le seguenti tecniche di analisi:

- Diffrazione di raggi X (XRD), per la valutazione della struttura cristallografica e la dimensione dei cristalli presenti;
- Desorbimento a temperatura programmata di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>-TPD) e di ammoniaca (NH<sub>3</sub>-TPD), per valutare, rispettivamente, il carattere basico e quello acido dei siti attivi dei catalizzatori;
- Fisisorbimento di azoto a -196 °C, per determinare area superficiale, volume e dimensione dei pori;
- Microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (FESEM), per valutare la morfologia del materiale.

### 3.2.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X è una tecnica analitica non distruttiva che consente di individuare le fasi cristalline presenti nelle polveri, e in generale nei solidi cristallini, grazie alla loro capacità di diffrangere la traiettoria dei raggi in maniera caratteristica.

Il diffrattometro di raggi X è lo strumento con il quale si realizza questa tecnica di analisi. Esso genera degli elettroni che vengono accelerati tramite un campo ad elevato potenziale elettrico e successivamente indirizzati verso un obiettivo, che una volta colpito genera i raggi X. I raggi X che vengono impiegati sono delle radiazioni elettromagnetiche altamente energetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda (tra 10<sup>-3</sup> e 10<sup>1</sup> nm) confrontabile con la distanza interatomica. Essi penetrano in profondità nella materia e, grazie alla struttura periodica e ripetitiva della struttura cristallina, generano fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sia sulle posizioni degli atomi che sulla loro natura.

La legge di Bragg dà una interpretazione geometrica del fenomeno della diffrazione dei raggi X (Equazione (3.1)).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{3.1}$$

Nell'Equazione (3.1), n è un numero intero positivo e rappresenta l'ordine di diffrazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del raggio incidente,  $d_{hkl}$  è la distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (hkl) e  $\theta$  è l'angolo di riflessione, che è pari all'angolo incidente. In Figura 3.1 viene riportato una rappresentazione schematica del reticolo cristallino e dell'incidenza dei raggi X.



**Figura 3.2** Illustrazione schematica della legge di Bragg<sup>41</sup>

Gli spettri che si ottengono da questo tipo di analisi riportano l'intensità del segnale in funzione dell'angolo di diffrazione. Essi presentano dei picchi che sono dovuti ai contributi delle componenti macroscopiche e microscopiche strutturali del catalizzatore. La posizione dei picchi permette di poter ricavare le informazioni sui parametri del reticolo, sui gruppi spaziali, sulla composizione chimica e sulle macro-tensioni residue. La loro intensità dà informazioni sulla struttura cristallina e la loro forma, infine, consente di studiare micro-tensioni residue e dimensione dei cristalliti.

Il riconoscimento delle fasi presenti è stato eseguito utilizzando un *software* in dotazione ed è stato realizzato per mezzo di un confronto tra gli spettri ottenuti e apposite schede di riferimento standard presenti nella banca dati del programma. L'individuazione viene resa possibile semplicemente indicando la presenza, sicura o possibile, di determinati elementi chimici. Nel caso degli ossidi misti, ad esempio, di cerio, zirconio e ossigeno.

Utilizzando, ancora una volta, lo stesso *software* si è potuta calcolare, per mezzo dell'equazione di Scherrer (Equazione (3.2)), anche la dimensione media dei cristalliti.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$
(3.2)

Nell'Equazione (3.2), K è un fattore di forma adimensionale (solitamente pari a 0.9, relativo alle sfere) e  $\beta$  è l'ampiezza a mezza altezza (spesso indicata con FWHM, *full width at half maximum*), cioè la larghezza di ciascun picco corrispondente alla metà della sua massima intensità. In accordo con le informazioni reperite in letteratura<sup>42</sup>, per la valutazione della dimensione media dei cristalliti sono stati utilizzati i parametri del picco ottenuto approssimativamente a  $2\theta = 28.6^{\circ}$ . I risultati ottenuti da queste analisi verranno illustrati nella successiva sottosezione 4.1.1.

#### 3.2.2 Desorbimento a temperatura controllata (TPD) di CO<sub>2</sub> e di NH<sub>3</sub>

Il desorbimento a temperatura controllata (TPD, *Temperature-Programmed Desorption*) è una tecnica che viene usata per studiare la cinetica e la termodinamica di desorbimento di alcune molecole su specie solide ma anche per caratterizzare i siti attivi dei materiali catalitici porosi. Nel caso dei catalizzatori oggetto di studio di questo progetto, essa viene utilizzata per ottenere informazioni sulla tipologia e sul quantitativo dei siti attivi, aspetto fondamentale ai fini della comprensione del loro ruolo e della loro reattività nella sintesi diretta di DEC.

Le proprietà dei siti catalitici vengono determinate studiando la loro interazione con delle molecole sonda che vanno, in un primo momento, a chemisorbirsi sulla superficie del catalizzatore e successivamente vengono desorbite, più o meno velocemente, all'aumentare della temperatura. Per le prove effettuate, la temperatura è stata fatta variare linearmente nel tempo. Inoltre, si è scelto di utilizzare anidride carbonica e ammoniaca come molecole sonda per la determinazione, rispettivamente, dei siti basici e acidi dei catalizzatori testati.

Questa tipologia di esperimento viene condotta per mezzo di apparecchiature molto versatili, con le quali si cerca di poter simulare quanto più possibile situazioni reali, di interesse pratico. Il desorbimento a temperatura programmata può essere eseguito sia in presenza di un gas fluente, sia sottovuoto. In generale, le apparecchiature che vengono utilizzate per condurre queste analisi, di cui se ne rappresenta uno schema generico in Figura 3.3, presentano sempre tre componenti principali:

- un sistema di controllo dei gas che entrano in contatto con il campione da analizzare sia durante la fase di pretrattamento sia durante l'analisi vera e propria;
- un reattore, o portacampione, che viene posto in forno e riscaldato;
- un sistema di rilevamento dei gas esausti, che vengono desorbiti dalla superficie del campione.



**Figura 3.3** Schema del generico *setup* sperimentale per una prova TPD (a) e dettaglio del posizionamento del reattore, con il campione al suo interno, posto nella fornace  $(b)^{43}$ 

Il campione da analizzare viene pesato e, a seconda delle caratteristiche del materiale investigato, sottoposto ad un pretrattamento, che viene eseguito sottovuoto o mediante flussaggio di gas ad una certa temperatura e per un tempo prestabilito. Il pretrattamento viene eseguito per degassare ma anche per rimuovere l'acqua e tutte le altre impurità eventualmente presenti. Successivamente, il campione viene esposto alla molecola sonda che viene fatta adsorbire isotermicamente (generalmente a 300 K, ma può essere realizzato anche a temperature più elevate). L'adsorbimento che si realizza sulla superficie del catalizzatore è sia di tipo chimico sia fisico. Nella fase seguente il flussaggio di un gas inerte permette il desorbimento delle molecole adsorbite fisicamente mentre il riscaldamento controllato consente di realizzare il desorbimento chimico. Per lo studio dell'acidità superficiale si scelgono molecole capaci di accettare protoni dai siti attivi o di donare, a questi ultimi, una coppia di elettroni. Solitamente per questo tipo di analisi vengono utilizzate la piridina, l'ammoniaca e la n-butilammina. Per lo studio della basicità, invece, si inviano molecole capaci di donare protoni o di accettare elettroni, come l'anidride carbonica.

Le analisi sono state effettuate utilizzando il macchinario TPD/R/O 1100 (*Catalytic Surface Analizer*) della TermoQuest (Figura 3.4).



Figura 3.4 Analizzatore TPD/R/O 1100 (Catalytic Surface Analizer) della TermoQuest

Il risultato dell'analisi può essere rappresentato su un piano in cui si riporta in ordinata l'intensità del segnale prodotto dal rilevatore a conducibilità termica (TCD, *Thermal conductivity detector*) in funzione della temperatura o del tempo. Il segnale rilevato è correlato alla concentrazione delle sostanze adsorbite, cioè alla velocità di desorbimento. L'area sottesa dalla curva permette di risalire, invece, alla quantità di sostanza desorbita dalla superficie.

La calibrazione dello strumento è stata eseguita tramite *pulse*: diverse correnti di gas a concentrazioni note vengono fatte passare attraverso il reattore vuoto e si monitora l'intensità dei segnali in modo da poter costruire, considerando le diverse coppie di valori concentrazionearea sottesa, una retta di taratura da cui poi si ricava un fattore di calibrazione che viene utilizzato per quantificare i siti catalitici. Infine, dalla posizione dei picchi ottenuti si può anche valutare la forza dei siti superficiali del sistema catalitico.

Le analisi di CO<sub>2</sub>-TPD sono state condotte inserendo 0.1 g di campione. Il pretrattamento viene eseguito flussando una portata di elio 30 cm<sup>3</sup>/min a 200 °C per 30 minuti. Il reattore viene poi raffreddato a 100 °C e alimentato con una portata di CO<sub>2</sub> di 30 cm<sup>3</sup>/min per 30 minuti (fase di adsorbimento). L'analisi viene svolta inviando una portata di elio di 20 cm<sup>3</sup>/min e scaldando fino ad una temperatura di 900 °C, che viene mantenuta per 20 minuti. La quantificazione dei siti basici per grammo di catalizzatore è stata ottenuta calcolando l'area sottesa dalla curva del grafico segnale-tempo. Il valore calcolato è stato moltiplicato per il fattore di calibrazione (5.49485·10<sup>-7</sup> mmol mV<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) ricavato dalla procedura di calibrazione descritta in precedenza.

Per le analisi di NH<sub>3</sub>-TPD, invece, si pesano 0.3 g di campione. Questi vengono pretrattati in azoto (200 cm<sup>3</sup>/min) a 300 °C per 30 minuti e poi raffreddati a 100 °C. Successivamente si flussa il campione con NH<sub>3</sub> in elio (2500 ppm, 200 cm<sup>3</sup>/min) per 30 minuti. L'analisi è stata

svolta inviando una portata di 200 cm<sup>3</sup>/min e scaldando fino al raggiungimento di una temperatura pari a 450 °C. In questo caso i risultati dell'analisi sono stati restituiti sotto forma di grafico della quantità di NH<sub>3</sub> adsorbita (sull'asse y, in ppm) in funzione del tempo (s).

I risultati ottenuti per entrambe le analisi vengono riportati nella sottosezione 4.1.4.

# 3.2.3 Fisisorbimento di $N_2$ a -196 °C

L'analisi dell'area superficiale e del volume e della dimensione dei pori dei materiali solidi viene condotta sfruttando un processo di fisisorbimento di azoto a temperatura costante.

L'adsorbimento di un fluido su un solido può essere, come noto, di tipo chimico o fisico. Il primo fenomeno, generalmente esotermico, consiste in una reazione chimica, tra solido e fluido adsorbito, che porta alla formazione di veri e propri legami chimici. Il secondo, al contrario, è un processo esotermico, non specifico e reversibile che avviene a basse temperature. L'interazione che si genera tra le molecole di solido e quelle adsorbite, in questo caso, è dovuta alle forze di Van der Walls e pertanto è più debole. L'adsorbimento fisico, a differenza di quello chimico, può portare alla formazione di diversi strati di molecole adsorbite sulla superficie del campione analizzato.

Le prove sono state condotte dopo aver sottoposto 70 mg di campione a pretrattamento con azoto a 200 °C per due ore. Scopo del pretrattamento è rimuovere i contaminanti superficiali e l'umidità dalla superficie del campione. L'analisi viene condotta utilizzando l'apparecchiatura Micromeritics TriStar II 3020 (Figura 3.5). Il gas che viene fatto adsorbire sulla superficie del campione è azoto, ma generalmente questo tipo di analisi può essere condotto anche utilizzando argon o krypton. L'adsorbimento viene realizzato all'interno di un bagno di azoto liquido ad una temperatura costante di circa -196 °C, ovvero prossima alla temperatura di ebollizione del gas e lontana dalla temperatura critica, e lavorando con un incremento graduale della pressione. In questo modo, infatti, viene garantita condensazione capillare all'interno dei pori del campione e si ottiene una isoterma di adsorbimento/desorbimento completa.



**Figura 3.5** Apparecchiatura Micromeritics TriStar II 3020 per l'analisi di fisisorbimento ad azoto (a) e stazione di degasaggio per il pretrattamento dei campioni da sottoporre ad analisi (b)

Il volume di gas che viene adsorbito sulla superficie di un campione è funzione delle caratteristiche chimico-fisiche del solido e del gas, della pressione e della temperatura. Tale quantità di gas può essere messa in relazione, mediante l'ausilio di correlazioni empiriche implementate su un software di gamma, con l'estensione dell'area superficiale e con volume e dimensioni dei pori. Il metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET) è il modello matematico più utilizzato per la valutazione dell'area superficiale, impiegato anche nel caso del presente lavoro di Tesi. Il metodo con il quale, invece, è stata caratterizzata la distribuzione dei pori, e conseguentemente valutata la loro dimensione media, è il metodo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

In aggiunta ai valori di area superficiale e quelli relativi alla distribuzione dei pori, l'analisi restituisce anche una isoterma di adsorbimento, ovvero un grafico in cui viene riportata la quantità di molecole adsorbite in funzione della pressione relativa. L'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ha stilato una classificazione delle isoterme di assorbimento raggruppandole in sei diversi gruppi caratteristici (Figura 3.6)<sup>44</sup>:

- I. Solidi microporosi dotati di una superficie esterna piccola e di pori stretti (larghezza minore di 1 nm, nel caso della curva I (a), e compresa tra 1 e 2.5 nm, nel caso della curva I (b));
- II. Adsorbenti non porosi o macroporosi;
- III. Materiale, tipicamente non poroso o macroporoso, che si caratterizza per le deboli interazioni che si instaurano tra adsorbente ed adsorbato;
- IV. Solidi mesoporosi. Nel caso della curva IV (a) si ha isteresi, ovvero un fenomeno che si realizza quando la larghezza dei pori supera un certo valore critico che dipende da adsorbente, adsorbato e temperatura. Nel caso della curva IV (b), invece,

non si presenta isteresi perché i materiali sono dotati di pori che non eccedono la dimensione critica;

V. Isoterme tipiche per l'adsorbimento di acqua su adsorbenti micro o mesoporosi idrofobici. A bassi valori di pressione relativa l'andamento della curva è simile a quello visto per la categoria III. Per alti valori di  $P/P_0$ , invece, si può avere isteresi.

Le interazioni tra adsorbente ed adsorbato sono, anche in questo caso, deboli;

VI. Materiale non poroso altamente uniforme, con superficie omogenea. In questo caso i legami tra adsorbato ed adsorbente sono relativamente forti.



Figura 3.6 Classificazione delle isoterme di adsorbimento<sup>44</sup>

Il fenomeno dell'isteresi è legato alla condensazione capillare e può essere attribuito alla metastabilità dell'adsorbimento e all'instaurazione di particolari fenomeni dovuti alla porosità (*network effects*). Dallo studio del ciclo di isteresi si possono ricavare informazioni sulla forma dei pori del campione analizzato. Anche in questo caso la IUPAC si è occupata di fornire una possibile classificazione delle diverse forme dei cicli di isteresi (Figura 3.7), ciascuna delle quali è strettamente legata a particolari caratteristiche della struttura dei pori e al meccanismo di adsorbimento<sup>44</sup>:

- H1. Materiali che presentano mesopori dalle dimensioni variabili in uno stretto intervallo di valori. Il ciclo di isteresi è stretto, segno del fatto che la condensazione è ritardata in fase di adsorbimento;
- H2. Le strutture porose sono più complesse e i fenomeni (*network effects*) che ne derivano più importanti, così come i cicli di isteresi più grandi. Le curve H2 di tipo (a) presentano un ramo relativo al desorbimento molto ripido attribuibile a fenomeni di ostruzione dei pori. Il comportamento delle curve H2 di tipo (b) è dovuto, anche in questo caso, a fenomeni di ostruzione però, a differenza del caso precedente, le dimensioni dei pori del materiale sono tipicamente più grandi;
- H3. Aggregati non rigidi di particelle simili a lastre o materiali dotati di macropori che non vengono completamente coperti da condensato;
- H4. Le curve sono simili a quelle già viste per la tipologia H3. L'adsorbimento è più pronunciato a bassi valori di pressione relativa a causa del riempimento dei micropori;
- H5. Forma distintiva associata ad una certa struttura porosa contenente mesopori sia aperti che parzialmente bloccati.



Figura 3.7 Classificazione dei cicli di isteresi<sup>44</sup>

Viene fornita ora una breve descrizione delle teorie su cui si basano entrambi i modelli utilizzati per le analisi, a cominciare da quello utilizzato per la valutazione dell'area superficiale.

Il modello BET si basa su tre assunzioni:

- le molecole di gas vengono adsorbite fisicamente sulla superficie di un solido andando a formare una sovrapposizione potenzialmente infinita di strati;
- le molecole di gas interagiscono esclusivamente con gli strati adiacenti;
- è possibile applicare la teoria di Langmuir ad ogni strato.

L'area superficiale di un materiale poroso viene quindi valutata utilizzando l'Equazione (3.3), che tiene conto delle assunzioni di cui si è appena discusso.

$$\frac{P/P_0}{n \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{P}{P_0} \left(\frac{C - 1}{n_m C}\right) + \frac{1}{n_m C}$$
(3.3)

In questa equazione P e P<sub>0</sub> sono, rispettivamente, la pressione di equilibrio e la pressione di saturazione del gas alla temperatura di adsorbimento. Il rapporto tra le due è pari, quindi, alla pressione relativa, spesso utilizzata come parametro nella realizzazione dei grafici delle isoterme di adsorbimento. n è la quantità di gas adsorbita e  $n_m$  è la capacità del solido di adsorbire un monostrato. C, invece, è una costante empirica legata all'energia di adsorbimento che dà un'idea dell'ordine di grandezza delle interazioni tra adsorbente e adsorbato. La stima di tale parametro viene fatta sfruttando i grafici delle isoterme di adsorbimento e, in particolare, si è soliti prendere in considerazione il range di pressione relativa tra 0.05 e 0.30, zona in cui, secondo la teoria del modello BET, il grafico presenta un andamento pressoché lineare.

Calcolato il valore di  $n_m$  con l'Equazione (3.3), si procede poi alla valutazione dell'area superficiale, vero obiettivo dell'analisi. Questa viene valutata tramite l'Equazione (3.4) seguente:

$$a_{\rm S} = \frac{n_{\rm m} \cdot L \cdot \sigma_{\rm m}}{\rm m} \tag{3.4}$$

in cui L rappresenta la costante di Avogadro, m è la massa di adsorbente e  $\sigma_m$  è l'area della sezione trasversale.

Per la valutazione del volume e della dimensione dei pori, invece, è necessario considerare che l'accessibilità dei pori dipende fortemente dalla dimensione e dalla forma della molecola sonda, ovvero dalla molecola di azoto, ma anche dalla porosità del campione. In accordo con la classificazione fornita dalla IUPAC, si è soliti distinguere i pori in:

- macropori, se la loro larghezza supera i 50 nm;
- mesopori, se la loro larghezza è tra i 2 e i 50 nm;
- micropori, se sono meno larghi di 2 nm.

Il volume dei pori viene ricavato dalla quantità di gas adsorbito a valori di pressione relativa prossimi all'unità ed assumendo che i pori siano completamente riempiti da molecole di adsorbato allo stato liquido (regola di Gurvich). L'analisi della dimensione dei pori, invece, è stata effettuata impiegando il metodo BJH, che si basa sull'equazione di Kelvin modificata (Equazione (3.5), valida per pori dotati di geometria cilindrica).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma \tilde{V}_m}{RT(r_P - t_C)}$$
(3.5)

 $\gamma$  rappresenta la tensione superficiale del fluido (nel bulk),  $\tilde{V}_m$  è il volume molare di liquido e, infine,  $r_p$  e  $t_c$  indicano, rispettivamente, il raggio dei pori e lo spessore del film multistrato di adsorbato che si forma prima della condensazione<sup>44,45</sup>.

#### 3.2.4 Microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (FESEM)

La microscopia a scansione FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) è una delle tecniche analitiche più diffuse per lo studio della morfologia delle superfici dei materiali solidi. Essa trova applicazione in diversi settori come le scienze dei materiali, la medicina e l'elettronica. È una tecnica non distruttiva che sfrutta un fascio di elettroni primario (PE) che viene generato dal riscaldamento di un filamento di tungsteno, concentrato da una serie di lenti elettromagnetiche e successivamente indirizzato direttamente sulla superficie del campione da analizzare. Il fascio di PE ad alta energia provoca, interagendo con la superficie del campione, l'emissione di fasci secondari (SE) e di fasci di elettroni retrodiffusi (BSE). In base alla velocità e all'angolo di emissione degli elettroni secondari è possibile ricavare informazioni sulla struttura del campione e sulle sue caratteristiche superficiali. Un sistema di rilevamento si occupa infatti di catturare gli elettroni secondari e di produrre un segnale elettronico che viene amplificato e trasformato in tempo reale in una immagine ad alta risoluzione e di facile interpretazione, visibile a monitor. Per questo tipo di analisi è necessario lavorare in condizioni di vuoto per prevenire la collisione degli elettroni primari o secondari con eventuali molecole di gas che sarebbero presenti nell'ambiente di lavoro. Inoltre, per evitare che si accumuli carica elettrica nella zona di analisi che potrebbe influire sui risultati dell'analisi, è necessario che il campione sia conduttivo e messo a terra. In Figura 3.8 viene riportato uno schema di funzionamento molto semplice del FESEM. Lo strumento utilizzato per realizzare questo tipo di analisi è il microscopico elettronico a scansione ad emissione di campo ad alta risoluzione Zeiss Merlin con colonna Gemini II.



Figura 3.8 Schema di funzionamento del FESEM<sup>46</sup>

# 3.3 Test catalitici

I test catalitici svolti durante la realizzazione del presente progetto di Tesi si basano sull'esecuzione di una serie di operazioni prima, durante e dopo lo svolgimento della singola prova. La sequenza di queste operazioni viene descritta nel dettaglio nelle pagine di questa sezione. La procedura impiegata è già stata utilizzata per uno studio preliminare strettamente correlato a questo. Essa è stata definita in seguito ad un approfondito e meticoloso lavoro di ricerca bibliografica e, quando necessario, è stata opportunamente migliorata con integrazioni e modifiche. L'attività di perfezionamento della procedura è stata portata avanti anche con lo svolgimento di questo progetto, mantenendone comunque invariato il nucleo. La corretta esecuzione dei vari passaggi è decisiva al fine di soddisfare i bilanci di materia, inoltre la possibilità di seguire una procedura replicabile consente di poter ottenere dei risultati attendibili e confrontabili tra di loro.

## 3.3.1 Setup di reazione e preparazione del campione

I test catalitici sono stati svolti in una autoclave (reattore ad alta pressione) Berghof BR-300 avente un volume interno di 390 mL, dotato di una girante interna rimovibile e di un forno riscaldante esterno (camicia). Gli interni del reattore vengono protetti con un rivestimento in PTFE con volume di 300 mL. Nella procedura standard che si è deciso di adottare, il catalizzatore è stato pesato e lasciato ad essiccare in stufa per una notte alla temperatura di 100-120 °C, in modo da allontanare eventuale umidità residua presente. Nel giorno dell'esecuzione della prova, al catalizzatore essiccato sono stati aggiunti in quantità prestabilite etanolo e, ove previsto dalla tipologia di test da svolgere, 2-cianopiridina, l'agente disidratante. La quantità di etanolo minima da aggiungere nel sistema di reazione è pari a 50 mL. In questo modo, infatti, si garantisce il rilevamento della temperatura da parte della termocoppia di cui è dotato il reattore, in quanto il livello di liquido è sufficiente a bagnare il sensore. La tenuta dell'autoclave viene garantita grazie all'ausilio di una guarnizione *O-ring* in PTFE. La girante meccanica è stata azionata impostando l'agitazione ad un valore di 500 rpm.

L'anidride carbonica è stata introdotta nel sistema in condizioni ambientali. In un primo momento si è proceduto con l'esecuzione di tre spurghi, variando la pressione di  $CO_2$  fino ad un valore di 5-6 bar per poi riportare lentamente il sistema (per evitare trascinamenti di liquido) fino a zero bar relativi. Gli spurghi hanno permesso una rapida pulizia della linea e del reattore dalle altre specie gassose eventualmente presenti. Successivamente il sistema è stato pressurizzato fino a 20 bar relativi ed è stato fatto stabilizzare per 60 minuti prima dell'avvio della prova. Infine, dopo aver impostato la temperatura di *set-point* e la durata del test sul controllore di gamma BTC-3000, è stata avviata la prova.

A prova terminata, si è proceduto con la rimozione della camicia riscaldante esterna e con successivo raffreddamento a temperatura ambiente. È stata registrata la misura di pressione per quantificare la  $CO_2$  reagita. L'ultima operazione prevedeva la depressurizzazione del sistema fino alla pressione ambiente.

#### 3.3.2 Procedura di post reazione

Il prodotto di reazione dei molteplici test effettuati si presenta come una miscela dotata di caratteristiche e composizione variabili a seconda della tipologia di test svolto. Per poter recuperare ed identificare le diverse componenti presenti all'interno delle diverse miscele, è stata seguita una procedura apposita ben definita, illustrata in Figura 3.9.



Figura 3.9 Schema della procedura di post reazione completa, seguita per tutti quei test che prevedevano l'impiego di agente disidratante

Terminate le fasi di raffreddamento e depressurizzazione del sistema, il rivestimento in PTFE è stato rimosso dall'apposito vano dell'autoclave e mantenuto per una notte alla temperatura di 4-8 °C per favorire la solidificazione della 2-PA. Nei test in cui l'agente disidratante era assente questo passaggio è stato omesso.

La miscela è stata filtrata con filtro di carta grado 4 in modo da poter separare la fase liquida da quella solida. Nella fase liquida si trova la maggior parte dell'etanolo non reagito, i prodotti principali (il DEC e la 2-PA), i sottoprodotti (EP e ADA, in proporzioni che variano a seconda delle condizioni di reazione da cui vengono prodotti) e l'eventuale 2-CP non reagita. Nella fase solida, invece, si trovano il catalizzatore in forma di polvere impregnato di etanolo, principalmente 2-PA, che risulta essere poco solubile in etanolo, ma anche residui di DEC, 2-CP e EP.

La fase liquida è stata filtrata una seconda volta con filtri per siringa dal diametro di 25 mm e dimensione dei pori di 0.45 µm per eliminare particelle solide eventualmente presenti, che potrebbero andare a compromettere la corretta funzionalità del gas cromatografo a spettroscopia di massa (GC-MS), con il quale si analizzano i prodotti. Inoltre, prima di inviarlo all'analizzatore, una piccola parte della miscela doppiamente filtrata è stata, all'occorrenza, diluita in etanolo in modo da poter rientrare nell'intervallo di concentrazione adatto allo strumento utilizzato. Ai campioni diluiti è stata aggiunta una certa quantità di 1-nonanolo, che è stato usato come *standard* nell'analisi quantitativa. L'analisi al GC-MS, della quale si parlerà nel dettaglio nella successiva sottosezione 3.3.3, permette di determinare la composizione dei composti presenti nel campione.

Ove presente, la fase solida è stata pesata e poi completamente solubilizzata in etanolo. Con una fase di centrifugazione a 5000 rpm per 5 min si è separato il catalizzatore solido dalla fase liquida. Anche in questo caso la fase liquida è stata filtrata con filtri per siringhe analoghi a quelli usati in precedenza e, subito dopo, inviata ad analisi al GC-MS.

3.3.3 La tecnica della gas-cromatografia per l'analisi dei prodotti di reazione

Le fasi liquide, ottenute dalla realizzazione della sequenza di operazioni appena descritte nella sottosezione 3.3.2 precedente, sono state analizzate con l'ausilio di un gas cromatografo GC modello 7890A della Agilent Technology dotato di un rivelatore MSD (*Mass-selective detector*) Agilent 5975C.

Il gas cromatografo a spettrometria di massa (GC-MS) che si è utilizzato opera in modalità *split*, ovvero vaporizza il prelievo di campione effettuato ma, tramite un apposito sistema di valvole controllate da *software*, ne manda solo una parte in colonna per l'analisi mentre l'altra viene sfiatata. La colonna è di tipo capillare e il modello è J&W 122-5532 di dimensioni 30 m (lunghezza) x 250  $\mu$ m (diametro) x 0.25  $\mu$ m (spessore del film liquido).

La tecnica di analisi della gas cromatografia consente di separare i singoli componenti di una miscela liquida sfruttando la loro diversa affinità con la fase della colonna. Una siringa effettua un prelievo da 1  $\mu$ L dal campione da analizzare, situato nell'apposito vano portacampioni, e lo inietta in colonna. La zona di iniezione viene scaldata in modo da far vaporizzare il campione che, per il tipo di analisi svolte, viene interamente vaporizzato. Il vapore costituisce la fase fissa (stazionaria) e passa attraverso la colonna con l'aiuto di un *carrier* gassoso, che rappresenta la fase mobile. I vari analiti interagiscono in maniera diversa con la colonna, rendendo di fatto possibile la loro separazione. La colonna è stata selezionata sulla base dell'affinità che essa presenta con la tipologia di composti che si vuole analizzare. Per migliorare la separazione, la temperatura della colonna può essere mantenuta costante (isoterma) o fatta variare secondo un gradiente desiderato. Al termine della colonna si trova il rivelatore MSD che converte l'abbondanza dei singoli composti in un segnale elettrico e i dati registrati, a loro volta, vengono usati per realizzare un cromatogramma, ovvero un grafico che correla la risposta del rivelatore al tempo.

Il rivelatore ha il compito di ionizzare l'analita e può farlo in diversi modi. Lo strumento utilizzato per la realizzazione di queste analisi effettua una ionizzazione elettronica, cioè produce ioni (soprattutto cationi) bombardando le molecole con elettroni emessi da un filamento metallico. Gli ioni prodotti, poi, vengono fatti passare attraverso un campo elettromagnetico che consente di separarli a seconda della loro massa. Lo strumento misura la quantità di ioni di ciascun tipo e ne amplifica i segnali in uscita, per poi generare, tramite apposito *software*, uno spettro di massa, con il quale si riesce a risalire a ciascun componente presente nel campione.

I vari picchi del cromatogramma, invece, rappresentano l'eluizione dei singoli analiti e sono proporzionali al quantitativo di questi ultimi presente nel campione analizzato. In Figura 3.10 viene riportato l'esempio di un tipico cromatogramma ottenuto dall'analisi dei prodotti di reazione per una prova condotta con impiego di agente disidratante.

Sia la separazione che l'identificazione delle varie specie chimiche sono fortemente influenzate da alcuni parametri, come la portata del *carrier* gassoso e la rampa di temperatura che si realizza tra la vaporizzazione e l'uscita dalla colonna cromatografica. Nelle analisi svolte per questo lavoro si è utilizzato elio come gas di trasporto con una portata di 37.719 mL/min, di cui soltanto 0.489 mL/min finiscono in colonna (*split ratio* 70:1). La temperatura, invece, è stata prima mantenuta ad 80 °C per 20 minuti e successivamente fatta variare da 80 a 110 °C con una rampa di 1 °C/min.



Figura 3.10 Tipico cromatogramma ottenuto dall'analisi dei prodotti di reazione per una prova condotta con impiego di agente disidratante

L'area sottesa da ciascun picco del cromatogramma permette di risalire al quantitativo di sostanza presente nel campione analizzato. La concentrazione del composto cui il picco si riferisce può essere determinata moltiplicando il valore dell'area per un fattore di calibrazione e, successivamente, dalla concentrazione si può risalire al quantitativo di sostanza presente. Il fattore di calibrazione associato a ciascun composto si ricava da apposite rette di taratura concentrazione-area sottesa, che vengono costruite inviando allo strumento delle soluzioni a concentrazione nota. In Tabella 3.1 vengono riportati i fattori di calibrazione utilizzati per risalire alla concentrazione dei composti individuati dall'analisi al GC-MS.

Composto	Fattore di calibrazione (mM u.a. <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
DEC	3.10-6
ADA	8·10 <sup>-7</sup>
2-CP	4·10 <sup>-7</sup>
2-PA	4·10 <sup>-7</sup>
EP	2.10-7

Tabella 3.1 Fattori di calibrazione dei composti individuati nel prodotto delle reazioni

# 4. Risultati e discussione

In questo capitolo vengono presentati i risultati ottenuti dal lavoro sperimentale condotto per il presente progetto di Tesi. Nella sezione 4.1 vengono presentati i dati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione dei catalizzatori esaminati. Questi dati sono, come già detto in precedenza, molto importanti per la comprensione del comportamento dei sistemi catalitici nel sistema di reazione. Nella successiva sezione 4.2 sono riportati i risultati dei test catalitici, ottenuti dall'analisi dei prodotti di reazione tramite GC-MS. Nell'ultima sezione 4.3 sono illustrati, in breve, i possibili sviluppi futuri che potrebbero portare ad un ulteriore approfondimento degli studi compiuti in questo lavoro.

# 4.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

In questo progetto di Tesi sono state studiate diverse tipologie di catalizzatori. È stato deciso di sintetizzare con la tecnica di precipitazione (P) catalizzatori di CeO<sub>2</sub> puro (cui nel seguito ci si riferirà indicandoli come Ce100-P), mentre con la tecnica della sintesi idrotermale (HT) sono stati ottenuti sia catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub> puro dotati di morfologia cubica (Ce100C-HT) e di morfologia *nanorods* (Ce100R-HT), sia nanorods di catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Per quanto riguarda questi ultimi campioni dopati, sono stati sintetizzati Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con x = 0.8 e x = 0.9 (nel seguito indicati, rispettivamente, come Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT). Come già citato nella sottosezione 3.1.2 è stato ottenuto anche un catalizzatore dotato di una morfologia "mista" (nel seguito indicato come Ce100M-HT), della quale si discuterà nel dettaglio più avanti nel seguente capitolo.

I catalizzatori studiati sono stati caratterizzati con le tecniche di analisi che sono state descritte nella precedente sezione 3.2. Come già discusso in precedenza, caratterizzare con accuratezza i catalizzatori è molto importante al fine di comprendere al meglio come le loro caratteristiche possono incidere sulle prestazioni osservate durante i test di sintesi diretta di DEC. In questa sezione 4.1 si riportano i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sui diversi sistemi catalitici studiati.

#### 4.1.1 Fasi del reticolo cristallino e dimensione dei cristalliti

Con la diffrazione di raggi X (XRD) si può valutare la struttura cristallografica dei materiali studiati e la dimensione dei loro cristalli (mediante l'Equazione (3.2)). Gli spettri ottenuti dalle analisi condotte vengono riportati in Figura 4.1. Questi riportano l'intensità del segnale rilevato dallo strumento in funzione dell'angolo di diffrazione ( $\theta$ ).



Figura 4.1 Profili XRD dei campioni analizzati

Le posizioni (20) dei picchi dell'ossido di cerio si trovano a  $28.6^{\circ}$ ,  $33.1^{\circ}$ ,  $47.5^{\circ}$ ,  $56.3^{\circ}$ ,  $59.1^{\circ}$ ,  $69.4^{\circ}$ ,  $76.7^{\circ}$  e  $79.1^{47}$ . Osservando i grafici di Figura 4.1, si nota che i picchi ottenuti per ogni campione di ceria analizzato (sia puro sia dopato con zirconio in diversa misura) sono in accordo con i valori dello standard di riferimento. A tali angoli corrispondono, rispettivamente, i seguenti piani cristallini: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) e (4 2 0). I profili XRD ottenuti evidenziano, quindi, la struttura cubica con simmetria Fm-3m della fluorite, che è tipica per l'ossido di cerio e i suoi derivati. L'elevata intensità del segnale registrato per Ce100C-HT è indice della elevata cristallinità del campione analizzato.

Campione	Dimensione dei cristalliti (nm)
Ce100-P	64.7
Ce100C-HT	341.6
Ce100M-HT	58.4
Ce90Zr10R-HT	12.8
Ce80Zr20R-HT	16.9
Ce100R-HT	18.9

**Tabella 4.1** Dimensione media dei cristalliti dei campioni analizzati calcolata mediantel'Equazione di Scherrer (Equazione (3.2))

In Tabella 4.1, invece, vengono riportati i valori ottenuti per le dimensioni medie dei cristalliti. Tali valori sembrano essere in accordo con quelli riportati in letteratura<sup>48</sup> (14 nm per i *nanorods*). I cristalliti dotati di dimensioni medie maggiori si ottengono per il campione di ossido di cerio puro preparato con sintesi idrotermale e avente una morfologia cubica (Ce100C-HT). I campioni dotati di morfologia *nanorods* sono invece quelli che presentano le dimensioni medie minori. Considerando che il processo di calcinazione cui sono stati sottoposti è analogo per tutti i campioni studiati, la formazione di cristalliti di grandi dimensioni è da attribuire alle diverse condizioni di sintesi.

### 4.1.2 Area superficiale e porosità

La modalità e le condizioni di sintesi giocano un ruolo molto importante sull'area superficiale e sulle caratteristiche dei pori dei catalizzatori nanostrutturati a base di ceria. Tali proprietà, come già spiegato nella sezione 2.3 motivando la scelta dell'impiego dell'ossido di cerio come catalizzatore, influenzano l'attività catalitica, pertanto la loro corretta valutazione si rende necessaria al fine di intensificare la produzione del DEC per sintesi diretta. Nella Tabella 4.2 sottostante sono riportati i risultati delle analisi svolte sui vari campioni analizzati. Questi ultimi sono stati ottenuti tramite la realizzazione di misure di isoterme di adsorbimento-desorbimento con le modalità illustrate nella sottosezione 3.2.3.

Campione	Area superficiale (m²/g)	Volume dei pori (cm <sup>3</sup> /g)	Dimensione dei pori (nm)
Ce100-P	52.46	0.081	5.87
Ce100C-HT	15.04	0.134	32.60
Ce100M-HT	39.54	0.259	25.14
Ce90Zr10R-HT	95.22	0.681	31.51
Ce80Zr20R-HT	95.68	0.751	33.00
Ce100R-HT	98.38	0.767	34.81

Tabella 4.2 Risul	ati ottenuti dall	'analisi di	fisisorbimento	di N <sub>2</sub> a	-196 °C	C
-------------------	-------------------	-------------	----------------	---------------------	---------	---

I campioni di ossido di cerio e ossidi misti analizzati hanno una struttura di tipo mesoporoso. Per questo tipo di struttura l'isoterma di adsorbimento caratteristica è quella di tipo IV (a) (Figura 3.6). A titolo d'esempio, si riporta in Figura 4.2 l'isoterma di adsorbimentodesorbimento ottenuta per il campione Ce100R-HT.



Figura 4.2 Isoterma di adsorbimento relativa al campione Ce100R-HT

I catalizzatori che presentano i valori di area superficiale più elevati sono i *nanorods*. A seguire si trovano i campioni sintetizzati mediante precipitazione (Ce100-P) e i campioni dotati di morfologia "mista" (Ce100M-HT) e cubica (Ce100C-HT), che presenta il valore più basso tra tutti quelli ottenuti ed è in accordo con i risultati relativi alle analisi XRD (Tabella 4.1). Osservando i dati riportati in Tabella 4.2 si può ancora notare che ad aree superficiali elevate corrispondono volumi dei pori più grandi.

I risultati acquisiti saranno in seguito messi in relazione, nella successiva sezione 4.2, con le prestazioni dei catalizzatori ottenute nei vari test. In questo modo si potrà investigare l'effetto di proprietà come area superficiale e caratteristiche dei pori sulla reazione di sintesi diretta.

#### 4.1.3 Analisi morfologica di superficie (FESEM)

La morfologia è fortemente influenzata dal processo con cui vengono sintetizzati i catalizzatori e dalla fase di calcinazione, in particolare dalla sua temperatura e dalla sua durata. Nella Figura 4.3 vengono riportate le immagini ottenute dalle analisi FESEM relative ai diversi campioni analizzati.



Figura 4.3 Immagini FESEM dei diversi campioni analizzati: (a) Ce100-P; (b) Ce100C-HT; (c) Ce100M-HT; (d) Ce80Zr20R-HT.

Dall'analisi morfologica di superficie si evince chiaramente la presenza dei *nanorods* per il campione Ce80Zr20R-HT (Figura 4.3 (d)). Per il campione Ce100C-HT (Figura 4.3 (b)) è possibile, invece, notare la presenza dei nanocubi. In particolare è possibile notare la presenza di strutture cubiche dotate di diverse dimensioni. Il campione Ce100-P (Figura 4.3 (a)) presenta una struttura costituita da agglomerati di particelle con forma e dimensioni differenti. Dall'immagine FESEM ottenuta, la struttura appare fine e densa.

Infine, in Figura 4.3 (c) è riportato il risultato ottenuto dall'analisi FESEM per il campione Ce100M-HT. Tale campione presenta, come già detto anche in precedenza, una morfologia "mista". È possibile notare infatti la compresenza, principalmente, di nanocubi e *nanorods* nella struttura del campione analizzato. Le condizioni in cui è stata svolta la sintesi, che sono state descritte nella precedente sottosezione 3.1.2, non sono risultate sufficienti per garantire il completo sviluppo di una piuttosto che dell'altra tipologia di morfologia risultando in una parziale formazione di entrambe. L'ottenimento di questa struttura avrà chiaramente, come si vedrà nella successiva sezione 4.2, degli effetti sull'attività catalitica per la reazione di sintesi diretta di DEC.

# 4.1.4 Acidità e basicità (NH<sub>3</sub>-TPD e CO<sub>2</sub>-TPD)

Le analisi effettuate con la tecnica del desorbimento a temperatura controllata (TPD) consentono di determinare le caratteristiche acide o basiche dei siti attivi e la loro concentrazione, caratteristiche che risultano di importanza fondamentale per lo svolgimento della reazione di sintesi diretta di DEC. I siti attivi di un catalizzatore possono essere classificati a seconda della loro intensità come deboli, moderati e forti. La presenza di siti di debole o media intensità si traduce in una buona attività catalitica<sup>49</sup>, in quanto essi consentono sia l'attivazione delle molecole di etanolo sia un agevole rilascio dei rispettivi ioni etossi che così possono reagire con la CO<sub>2</sub>, secondo lo schema di reazione proposto in Figura 2.9. Per entrambe le tipologie di analisi TPD, i siti di interesse per la reazione di sintesi diretta corrispondono ai picchi che si trovano prima di 400 °C<sup>50</sup>. In Figura 4.4 e in Figura 4.5 si ripotano i profili ottenuti, rispettivamente, dalle analisi TPD di CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> in funzione della temperatura.



Figura 4.4 Profili CO2-TPD in funzione della temperatura



Figura 4.5 Profili NH<sub>3</sub>-TPD in funzione della temperatura

I profili ottenuti dalle analisi TPD con CO<sub>2</sub> dei campioni esaminati mostrano, tra loro, un andamento abbastanza simile: è possibile infatti notare un primo picco iniziale più intenso, tra 50 e 200 °C, relativo ai siti deboli, comune a tutti i campioni esaminati. Il campione Ce100C-HT presenta un picco di desorbimento relativo ai siti basici forti, tra 400 e 800 °C, che prevale in confronto al picco dei siti deboli, molto meno intenso rispetto a quello registrato per gli altri campioni. Infine, per il campione Ce100-P si può notare la presenza di picchi relativi sia a siti basici moderati (tra 200 e 400 °C) che forti. I profili ottenuti per le analisi TPD con NH<sub>3</sub> sono molto simili a quelli ottenuti per la CO<sub>2</sub>-TPD. È possibile notare, infatti, la presenza di un primo picco iniziale più intenso a basse temperature, relativo ai siti acidi deboli.

Nella successiva Tabella 4.3 vengono illustrati i risultati ottenuti per la concentrazione dei siti acidi e basici presenti nei catalizzatori analizzati. Questi risultati sono stati ottenuti seguendo il procedimento illustrato nella precedente sottosezione 3.2.2 e vengono espressi in micro moli di sito catalitico per massa, in grammi, di catalizzatore. Si è calcolato, inoltre, il rapporto tra i siti attivi acidi e basici presenti sul catalizzatore.

Campione	Siti acidi (µmol/g)	Siti basici (µmol/g)	Rapporto siti acidi/siti basici (-)
Ce100-P	141.32	300.82	0.47
Ce100C-HT	6.45	116.98	0.06
Ce100M-HT	102.44	125.74	0.81
Ce90Zr10R-HT	100.20	365.65	0.27
Ce80Zr20R-HT	583.66	379.23	1.54
Ce100R-HT	84.24	411.06	0.20

 Tabella 4.3 Siti acidi e siti basici dei campioni analizzati tramite desorbimento a temperatura programmata (TPD)

Il campione Ce100R-HT presenta il maggior numero di siti basici, mentre Ce80Zr20R-HT dispone del maggior numero di siti acidi. Ce100C-HT è invece il campione che presenta il numero più basso di siti attivi, sia acidi che basici, per massa di catalizzatore. Correlando questi risultati, ottenuti dall'analisi di desorbimento a temperatura controllata (TPD), con quelli relativi all'analisi di fisisorbimento di N2 a -196°C (Tabella 4.2), è possibile notare facilmente che il numero complessivo dei siti catalitici aumenta in maniera consistente all'aumentare dell'area superficiale. Risulta particolarmente evidente anche l'effetto provocato dal dopaggio del catalizzatore con zirconio. A parità di morfologia considerata, infatti, il numero dei siti attivi acidi disponibili sulla superficie del catalizzatore, è maggiore per il campione che contiene il maggior quantitativo di zirconio (ovvero Ce80Zr20R-HT). Osservando, in seguito, l'ultima colonna della tabella sovrastante, relativa al rapporto tra il quantitativo di siti acidi e quello di siti basici, si può notare che ci sono dei campioni dotati di un carattere maggiormente acido (Ce80Zr20R-HT), altri che invece hanno un carattere più basico (Ce100C-HT) ed altri ancora che invece risultano essere più equilibrati (Ce100M-HT). Per riuscire a correlare la quantità dei siti attivi con la superficie specifica, sono state calcolate sia la densità dei siti acidi sia la densità di quelli basici sui campioni testati. I risultati ottenuti vengono riportati nella successiva Tabella 4.4.

Campione	Densità siti acidi (µmol/m²)	Densità siti basici (µmol/m²)
Ce100-P	2.69	5.73
Ce100C-HT	0.43	7.78
Ce100M-HT	2.59	3.18
Ce90Zr10R-HT	1.05	3.84
Ce80Zr20R-HT	6.10	3.96
Ce100R-HT	0.86	4.18

Tabella 4.4 Densità dei siti acidi e basici dei campioni analizzati

# 4.2 Risultati dei test catalitici

In questa sezione vengono riportati i risultati ottenuti dai test catalitici svolti durante la realizzazione del presente progetto di Tesi. Nella prima sottosezione vengono illustrati i parametri che sono stati utilizzati per effettuare i confronti tra le diverse prove. Le successive sottosezioni, invece, raggruppano diverse serie di prove che sono state condotte allo scopo di verificare l'influenza di un determinato fattore indagato sulla reazione.

I risultati presentati sono stati ottenuti dalle analisi sui prodotti di reazione effettuate tramite GC-MS. Le analisi svolte non hanno evidenziato la presenza di EPI ed EC nelle miscele di reazione, prodotti che, come spiegato nella precedente sottosezione 2.4.2, potrebbero potenzialmente formarsi all'interno del sistema di reazione studiato (Figura 2.13). La presenza di ADA, invece, è stata rilevata, in tracce, soltanto nelle analisi delle miscele di reazione ottenute in seguito all'esecuzione di test che non prevedevano l'impiego di agente disidratante.

#### 4.2.1 Parametri per il confronto dei test catalitici

I diversi test catalitici eseguiti nel presente lavoro di Tesi sono stati svolti a parità di rapporto tra massa di catalizzatore e massa di etanolo presenti nel sistema (Equazione (4.1)). Tale rapporto è stato mantenuto, per tutte le prove eseguite, pari a 2.21.

$$\frac{\text{CeO}_2}{\text{EtOH}} = \frac{\text{m}_{\text{CeO}_2}}{\text{m}_{\text{EtOH}}}$$
(4.1)

I risultati dei test svolti sono stati poi confrontati tra di loro andando a valutare resa di dietilcarbonato, conversione di etanolo e selettività (dall'Equazione (4.2) all'Equazione (4.4) rispettivamente).

$$Resa = \frac{v_{EtOH} \cdot n_{DEC}}{v_{DEC} \cdot n_{EtOH}} \cdot 100$$
(4.2)

$$Conversione = \frac{2 \cdot n_{DEC} + n_{EP}}{n_{EtOH}} \cdot 100$$
(4.3)

Selettività = 
$$\frac{\text{Resa}}{\text{Conversione}} \cdot 100$$
 (4.4)

Il calcolo dei parametri dei quali si è appena discusso è stato effettuato, quindi, escludendo il contributo fornito dalle reazioni che portano alla formazione di EC ed EPI, delle quali si è discusso in precedenza.

# 4.2.2 Effetto del quantitativo di agente disidratante

Il primo *set* di prove eseguito ha avuto come obiettivo quello di determinare l'effetto del quantitativo di agente disidratante presente nel sistema di reazione sulla produzione del dietilcarbonato. Lo studio è stato effettuato testando il catalizzatore dotato di morfologia mista ottenuto tramite sintesi idrotermale (Ce100M-HT). Per ogni prova, sono state inserite nel sistema di reazione diverse quantità di agente disidratante, fino a raggiungere il valore stechiometrico rispetto all'etanolo. Le prove sono state condotte introducendo nel sistema di reazione 50 mL di etanolo (pari a 0.856 mol) e 0.87 g di catalizzatore. In questo modo, come spiegato in precedenza, il rapporto tra massa di CeO<sub>2</sub> e massa di EtOH è stato fissato pari a 2.21. Tutte le prove sono state eseguite ad una temperatura di 130 °C e ad una pressione di 20 bar relativi. La durata di ciascuna prova è stata pari a 4 ore. L'agitazione meccanica del sistema è stata impostata ad un valore pari a 500 rpm.

Nella successiva Tabella 4.5 vengono riportati i risultati relativi a resa, selettività e quantità di dietilcarbonato prodotto per ciascuna delle prove eseguite.

Quantità di 2-CP (g)	Resa (%)	Conversione (%)	Selettività (%)	n <sub>DEC</sub> (mol)
0.00	0.33	0.33	99.75	0.002
10.05	21.19	21.69	97.67	0.109
20.18	41.32	42.18	97.97	0.212
44.86	43.22	44.53	96.40	0.185

**Tabella 4.5** Risultati ottenuti dal *set* di prove volto a studiare l'effetto del quantitativo di 2-CP presente nel sistema sulla produzione di DEC

Osservando i risultati presentati in Tabella 4.5 si può notare che la produzione di DEC è massimizzata quando nel sistema viene introdotto un quantitativo di agente disidratante pari allo stechiometrico rispetto all'etanolo presente nel sistema. In questo caso, infatti, le moli di DEC prodotto sono 0.185, la resa è pari al 43% e la conversione di etanolo raggiunge il 44.5%.

Le limitazioni termodinamiche intrinseche alla reazione di sintesi diretta di dietilcarbonato impediscono il raggiungimento di rese elevate. Per il test svolto senza agente disidratante, infatti, il DEC prodotto è pari a 0.002 mol e la resa è pari a 0.33%. La selettività calcolata relativamente a questa prova differisce dal 100% perché si è riscontrata la presenza di aldeide acetica dietilacetale nei prodotti di reazione. Tale prodotto si forma seguendo il percorso di reazione illustrato nella precedente sottosezione 2.4.2. In questo caso, il calcolo della conversione, e quindi anche quello della selettività, è stato modificato tenendo conto del quantitativo (pari a 0.003 mmol) di ADA rilevato. È evidente quindi che l'allontanamento dell'acqua presente nel sistema di reazione si rende necessario per aumentare la produzione del carbonato organico.

I valori di selettività si attestano attorno al 97%, indice del fatto che il catalizzatore utilizzato è molto selettivo nei confronti della reazione di sintesi diretta di dietilcarbonato. Date le condizioni di reazione alle quali si opera, la produzione dell'EP, sottoprodotto che si ottiene per reazione della 2-PA con etanolo (Equazione (2.21)), risulta abbastanza limitata.

In Figura 4.6 vengono riportati gli andamenti della resa in DEC e della selettività in funzione della quantità di 2-CP utilizzata.



Figura 4.6 Andamento di resa e selettività in funzione del quantitativo di 2-CP presente nel sistema

Osservando la Figura 4.6 si può apprezzare in maniera più diretta l'effetto che il diverso quantitativo di agente disidratante impiegato produce sul sistema: all'aumentare della 2-CP presente aumenta la resa di DEC mentre la selettività si mantiene praticamente costante. L'introduzione nel sistema di reazione di un quantitativo sempre più grande di agente disidratante, infatti, favorisce lo svolgimento della reazione di idratazione della 2-CP (Equazione (2.20)), con conseguente spostamento dell'equilibrio della reazione di sintesi diretta di DEC verso i prodotti di reazione. Nella Figura 4.7 si riporta un istogramma in cui si evidenzia la quantità di 2-CP non reagita rilevata dall'analisi dei prodotti di reazione.



Figura 4.7 Moli di 2-CP non reagita rilevate nel prodotto di reazione al variare del quantitativo di 2-cianopiridina inserito nel sistema

Osservando il grafico di Figura 4.7 è possibile valutare il decorso della reazione di disidratazione del sistema. È facile osservare che la quantità di 2-CP non reagita aumenta all'aumentare del quantitativo di agente disidratante inserito nel sistema. L'ottenimento di questo risultato potrebbe essere dovuto sia al raggiungimento della saturazione dei siti attivi più esposti del catalizzatore sia allo svolgimento del test per un tempo troppo breve. Aumentare il tempo di reazione potrebbe infatti consentire il raggiungimento dei siti attivi situati più in profondità e quindi spingere ancora di più la produzione di DEC. L'effetto del tempo di reazione verrà valutato nella successiva sottosezione 4.2.4.

## 4.2.3 Prestazioni dei catalizzatori Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> testati

Tutti i catalizzatori sintetizzati sono stati impiegati, dopo aver provveduto alla loro caratterizzazione, nella reazione di sintesi diretta di DEC, al fine di stabilire quale tra questi fornisce una migliore prestazione in termini di produzione del carbonato organico. Sfruttando i risultati ottenuti dal *set* di prove eseguito per determinare l'effetto del quantitativo di 2-CP sulla reazione, i nuovi test sono stati svolti utilizzando l'agente disidratante in quantità stechiometrica rispetto all'etanolo. Ogni prova è stata svolta nelle medesime condizioni: nel reattore sono stati inseriti 0.87 g di catalizzatore, 50 mL di etanolo (pari a 0.856 mol) e 44.56 g di 2-CP. La temperatura di *set-point* è stata impostata a 130 °C e la pressione della CO<sub>2</sub> posta pari a 20 bar relativi. L'agitazione meccanica del sistema, anche in questo caso, è stata impostata ad un valore pari a 500 rpm. La durata di ciascuna prova è stata pari a 4 ore. Nella successiva Tabella 4.6 si riportano i risultati ottenuti dalle prove eseguite sui diversi catalizzatori testati.

Catalizzatore	Resa (%)	Conversione (%)	Selettività (%)	n <sub>DEC</sub> (mol)
Ce100-P	48.92	51.13	95.67	0.209
Ce100C-HT	10.89	10.89	100.00	0.047
Ce100M-HT	43.22	44.53	96.40	0.185
Ce90Zr10R-HT	56.69	57.54	98.53	0.243
Ce80Zr20R-HT	61.01	62.46	97.67	0.261
Ce100R-HT	71.40	72.76	98.13	0.306

 Tabella 4.6 Risultati delle prove svolte per la determinazione del catalizzatore dotato di maggiore attività

Osservando i dati riportati in Tabella 4.6 si evince chiaramente che le prove eseguite con campioni dotati di morfologia *nanorods* hanno portato ad una produzione di DEC maggiore rispetto a quella ottenuta per le prove condotte con gli altri catalizzatori studiati. I *nanorods* mostrano quindi una migliore attività catalitica.

La quantità di DEC prodotta per ciascuna prova è stata messa in relazione con l'area superficiale di ciascun catalizzatore ottenuta mediante l'analisi di fisisorbimento di  $N_2$  a -196 °C. I risultati vengono riportati nella seguente Tabella 4.7.

	DEC prodotto (mol)	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)
Ce100C-HT	0.047	15.04
Ce100M-HT	0.185	39.54
Ce100-P	0.209	52.46
Ce90Zr10R-HT	0.243	95.22
Ce80Zr20R-HT	0.261	95.68
Ce100R-HT	0.306	98.38

Tabella 4.7 Quantità di DEC prodotto e area superficiale di ciascun catalizzatore testato

La produzione di DEC cresce al crescere dell'area superficiale del catalizzatore. È ragionevole ipotizzare che la disponibilità di una maggiore area superficiale, e quindi di un numero di siti attivi più alto, favorisca lo svolgimento della reazione di sintesi diretta e porti ad un aumento della produzione di dietilcarbonato. I campioni dotati di morfologia *nanorods* sono quindi da preferire rispetto a quelli dotati di ogni altro tipo di morfologia studiata.

#### 4.2.4 Influenza del tempo sulla reazione

È stato successivamente condotto un terzo *set* di prove avente come obiettivo quello di studiare l'effetto del tempo sullo svolgimento della reazione. Per la realizzazione di questo studio sono stati testati tre diversi catalizzatori, ottenuti tutti attraverso sintesi idrotermale. Sono stati testati i campioni Ce100R-HT, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT, tutti dotati di morfologia *nanorods*. Per ciascun campione sono state eseguite tre diverse prove della durata di 2, 4 e 8 ore, tutte condotte a 130 °C e alla pressione di 20 bar relativi. Sono stati inseriti in autoclave 50 mL di etanolo e 0.87 g di catalizzatore (rapporto tra massa di CeO<sub>2</sub> e massa di EtOH pari a 2.21); la 2-cianopiridina è stata aggiunta in valore stechiometrico rispetto all'etanolo (44.56 g). L'agitazione meccanica del sistema è stata impostata ad un valore pari a 500 rpm.

Dalla Tabella 4.8 alla Tabella 4.10 vengono riportati i risultati relativi a resa, selettività e quantità di dietilcarbonato prodotto per le prove eseguite con le diverse tipologie di catalizzatore studiato.

Tempo di reazione (h)	Resa (%)	Conversione (%)	Selettività (%)	n <sub>DEC</sub> (mol)
2	39.63	39.63	100.00	0.170
4	71.40	72.76	98.13	0.306
8	91.66	92.47	99.13	0.392

 Tabella 4.8 Risultati delle prove svolte con il catalizzatore Ce100R-HT al variare del tempo di reazione

 Tabella 4.9 Risultati delle prove svolte con il catalizzatore Ce80Zr20R-HT al variare del tempo di reazione

Tempo di reazione (h)	Resa (%)	Conversione (%)	Selettività (%)	n <sub>DEC</sub> (mol)
2	38.51	40.34	95.46	0.165
4	61.01	62.46	97.67	0.261
8	68.71	69.56	98.79	0.294

Tempo di reazione (h)	Resa (%)	Conversione (%)	Selettività (%)	n <sub>DEC</sub> (mol)
2	39.82	41.96	94.89	0.170
4	56.69	57.54	98.53	0.243
8	88.54	89.35	99.10	0.379

 Tabella 4.10 Risultati delle prove svolte con il catalizzatore Ce90Zr10R-HT al variare del tempo di reazione

I risultati ottenuti evidenziano che, per ciascuna tipologia di catalizzatore, aumentare il tempo di reazione porta un effetto benefico sulla produzione di dietilcarbonato, confermando quanto riportato in letteratura<sup>35,36</sup>. La massima produzione di DEC si ha per la reazione da 8 ore condotta con il catalizzatore Ce100R-HT ed è pari a 0.392 mol. Per ciascuno dei test condotti, i valori di selettività si mantengono tutti al di sopra del 94.5%.

In Figura 4.8 viene riportato l'andamento della resa di DEC in funzione del tempo di reazione per i quattro catalizzatori studiati.



Figura 4.8 Andamento della resa di DEC al variare del tempo di reazione per Ce80Zr20R-HT, Ce90Zr10R-HT e Ce100R-HT

Le rese di DEC delle prove della durata di 2 ore condotte utilizzando i catalizzatori dotati di morfologia *nanorods* sono praticamente coincidenti in un unico punto del grafico. Quelle delle prove a 4 ore mostrano una leggera differenza tra il campione puro, Ce100R-HT, e quelli

dopati, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT. Per le prove da 8 ore si osserva una differenza importante tra le rese ottenute con i campioni Ce100R-HT e Ce90Zr10R-HT, che raggiungono valori attorno al 90%, e quella ottenuta per Ce80Zr20R-HT, che invece non supera il 70%. Una spiegazione plausibile di questo risultato può essere attribuita alle diverse proprietà di acidità e basicità dei catalizzatori studiati. Considerando, infatti, i risultati ottenuti dalle analisi di desorbimento a temperatura controllata (TPD), illustrati nella precedente sottosezione 4.1.4, si osserva che il rapporto tra i siti acidi e i siti basici del catalizzatore per i campioni Ce100R-HT e Ce90Zr10R-HT è più piccolo di 1 e quindi maggiormente sbilanciato verso i siti basici. Per il campione Ce80Zr20R-HT, invece, tale rapporto è pari a 1.54 e quindi la presenza di siti acidi prevale su quella dei siti basici. A tal proposito, in Tabella 4.11 vengono nuovamente riassunti i valori relativi alle densità dei siti acidi e basici dei campioni studiati in questo *set* di prove.

Campione	Densità siti acidi (µmol/m²)	Densità siti basici (µmol/m²)	
Ce90Zr10R-HT	1.05	3.84	
Ce80Zr20R-HT	6.10	3.96	
Ce100R-HT	0.86	4.18	

**Tabella 4.11** Densità siti acidi e basici dei campioni Ce90Zr10R-HT, Ce80Zr20R-HT e Ce100R-HT

È ipotizzabile quindi che sia la basicità ad avere un ruolo di maggiore importanza sull'attività catalitica rispetto all'acidità. Il risultato trova conferma in letteratura<sup>16</sup>, dove viene riportato che l'impiego di catalizzatori dotati di una densità di siti acidi elevata si traduce in una diminuzione della produzione del dietilcarbonato.

Continuando con l'analisi dei risultati, l'andamento dei grafici riportati in Figura 4.8 fa supporre che il campione Ce80Zr20R-HT possa raggiungere il *plateau*, ovvero l'equilibrio di formazione relativo alle condizioni in cui sono state eseguite le prove, in maniera più rapida rispetto a Ce100R-HT e Ce90Zr10-HT. I risultati ottenuti dalle prove svolte su ciascuno dei tre catalizzatori testati sono stati utilizzati per la valutazione delle velocità medie di reazione nell'intervallo di tempo tra 0 e 8 ore. I valori numerici calcolati per le diverse velocità sono stati utieriormente normalizzati rispetto all'area superficiale, in modo da poter effettuare un confronto più accurato tra le prestazioni dei diversi campioni. I valori ottenuti dai calcoli sono riportati in Tabella 4.12.

Tabella 4.12 Valutazione della velocità media di reazione su 8 ore per i catalizzatori studiati

	Velocità media di reazione $\left(\frac{mol}{L \cdot h}\right)$	Velocità media di reazione normalizzata $\left(\frac{mol}{L\cdot h\cdot m^2}\right)$
Ce90Zr10R-HT	0.7004	0.0085
Ce80Zr20R-HT	0.5630	0.0068
Ce100R-HT	0.7552	0.0088

Osservando i valori tabulati è possibile notare che le velocità medie calcolate per i tre campioni studiati hanno lo stesso ordine di grandezza. Il meccanismo di reazione pertanto potrebbe essere comune ai tre catalizzatori studiati e la differenza in termini di produzione di DEC potrebbe essere dovuta soltanto ad una diversa cinetica.

Le velocità medie di reazione sono state poi calcolate per gli intervalli 0-2, 2-4 e 4-8 ore. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.13.

	Velocità media di reazione $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{h}}\right)$			
	Primo intervallo [0-2 ore]	Secondo intervallo [2-4 ore]	Terzo intervallo [4-8 ore]	
Ce90Zr10R-HT	1.0677	0.5246	0.6046	
Ce80Zr20R-HT	1.1103	0.6421	0.2497	
Ce100R-HT	1.1950	0.9715	0.4271	

Tabella 4.13 Velocità medie di reazione calcolate per gli intervalli 0-2, 2-4 e 4-8 ore

Per i campioni Ce100R-HT e Ce80Zr20R-HT l'andamento delle curve in ciascuno dei tre intervalli è praticamente lo stesso: la velocità di formazione del carbonato organico è più elevata nelle fasi iniziali della reazione e diminuisce con il tempo. Invece, il campione Ce90Zr10R-HT mostra nell'intervallo finale un leggero aumento della velocità media di reazione.

In ultima analisi, nel grafico di Figura 4.9 viene riportato un istogramma in cui è possibile visualizzare il quantitativo di 2-CP non reagito al variare del tempo di reazione.



Figura 4.9 Quantità di 2-CP non reagita al variare del tempo di reazione

A parità di ogni altra condizione di prova, per ciascun catalizzatore testato si ha che all'aumentare del tempo di reazione il quantitativo di 2-CP non reagita che si trova nel prodotto finale va diminuendo. Lo svolgimento della reazione di disidratazione del sistema infatti è strettamente connesso a quello della sintesi del dietilcarbonato: all'aumentare della quantità di DEC prodotto, la 2-CP viene idratata in maggiore quantità producendo 2-PA. Osservando i valori della quantità di 2-CP non reagita ottenuti per le prove della durata di 8 ore, è lecito ipotizzare che le rese di DEC potrebbero raggiungere dei valori ancora più elevati aumentando ulteriormente i tempi di reazione.

### 4.2.5 Prove senza impiego di agente disidratante

Lo studio prosegue con la realizzazione, in ultima analisi, di una sequenza di prove volte a studiare il comportamento di diversi sistemi catalitici in assenza di agente disidratante. Sono stati studiati i catalizzatori sintetizzati tramite sintesi idrotermale e dotati di morfologia *nanorods*, ovvero i campioni Ce100R-HT, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT. In una tipica procedura di sintesi di DEC per questo *set* di prove sono stati pesati 0.87 g di catalizzatore e posti in autoclave con 50 mL di etanolo. Le prove eseguite hanno avuto una durata di 4 ore ciascuna e sono state condotte alla temperatura di 130 °C e a 20 bar relativi di CO<sub>2</sub>. L'agitazione meccanica del sistema è stata impostata ad un valore pari a 500 rpm.

I risultati ottenuti dalle prove condotte con i vari catalizzatori testati in assenza di 2-CP sono riportati nella seguente Tabella 4.14.

Catalizzatore	Resa (%)	Conversione (%)	Selettività (%)	n <sub>DEC</sub> (mol)
Ce100R-HT	0.27	0.27	99.71	0.0012
Ce80Zr20R-HT	0.24	0.24	99.59	0.0010
Ce90Zr10R-HT	0.19	0.19	99.42	0.0008

Tabella 4.14 Risultati delle prove svolte in assenza di agente disidratante sui campioni Ce100R-<br/>HT, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT

In assenza di agente disidratante, a causa delle note limitazioni termodinamiche che condizionano la reazione, le rese di DEC si attestano attorno a valori che, per ciascuna delle prove svolte, non superano 0.5%. I valori di selettività per questo *set* di prove sono molto vicini al 100%. L'unico sottoprodotto rilevato, seppur in quantità minime, è stato infatti l'aldeide acetica dietilacetale, di cui si è tenuto conto nel calcolo della conversione e della selettività.

In Figura 4.10 si riporta un istogramma in cui viene illustrata la quantità di DEC prodotto per ciascuna delle prove condotte.



Figura 4.10 Moli di dietilcarbonato prodotte per le prove condotte senza l'utilizzo di 2-CP con i catalizzatori Ce100R-HT, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT

La produzione di dietilcarbonato è di poco maggiore nella prova condotta sul campione Ce100R-HT, dotato di una area superficiale leggermente più grande rispetto a quella dei due campioni dopati. I risultati evidenziano, inoltre, che anche in assenza di agente disidratante l'andamento della produzione di DEC, seppur in questo caso si attesti attorno a valori decisamente più bassi, segue il comportamento già osservato in precedenza. Gli studi effettuati con l'impiego della 2-cianopiridina consentono così di valutare l'effetto della reazione di disidratazione senza andare ad intaccare l'attività dei catalizzatori. L'allontanamento dell'acqua dal sistema di reazione ha, come già detto in precedenza, un ruolo fondamentale sul miglioramento delle rese di DEC per la reazione di sintesi diretta. Il presente studio potrebbe quindi essere il punto di partenza per l'eventuale individuazione di un sistema di rimozione dell'acqua che lavorando con i catalizzatori studiati, dei quali ormai si conosce il comportamento, risulti ancora più efficace rispetto a quello preso in esame.

# 4.3 Possibili sviluppi futuri

I risultati cui si è giunti in seguito allo svolgimento del presente progetto di Tesi fanno supporre che il lavoro di ricerca relativo all'intensificazione della produzione di DEC mediante sintesi diretta e all'ottenimento del catalizzatore migliore da utilizzare per la stessa reazione possa essere ulteriormente approfondito.

La reazione, innanzitutto, potrebbe essere condotta a pressioni più elevate di quelle raggiunte nei test effettuati per produrre una maggiore quantità di dietilcarbonato. Volendo mantenere le stesse condizioni di temperatura e pressione delle prove condotte nel presente lavoro, si potrebbero condurre dei nuovi test della durata superiore alle 8 ore. Si potrebbe anche provare ad aumentare la quantità di 2-CP utilizzata, andando oltre il valore stechiometrico. In questo modo si riuscirebbe a studiare se la presenza di un quantitativo maggiore di agente disidratante può ulteriormente favorire lo svolgimento della reazione di sintesi diretta o se la sua presenza, al contrario, inibisce la produzione di un maggiore quantitativo di DEC.

Ulteriori possibilità di miglioramento riguardano lo sviluppo di un catalizzatore ancora più performante. Le tecniche di sintesi potrebbero essere affinate per riuscire ad ottenere dei catalizzatori dotati di aree superficiali più elevate che, con buona probabilità, si tradurrebbero nell'ottenimento di rese di reazione più elevate. I sistemi catalitici potrebbero essere analizzati mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) per studiare lo stato di ossidazione in cui si trovano i metalli presenti nel catalizzatore a base di CeO<sub>2</sub> e capire se questo può influenzare sulla sua attività nell'ambito della reazione di sintesi diretta.

Infine, considerando che in questo studio le diverse proprietà dei catalizzatori sono state valutate sui campioni freschi, bisognerebbe valutare la possibilità che, data la capacità dei materiali a base di CeO<sub>2</sub> di adsorbire CO<sub>2</sub> ed etanolo in maniera molto facile, le proprietà superficiali potrebbero subire delle modifiche durante lo svolgimento della reazione. Per questo motivo la conduzione di prove di caratterizzazione dei catalizzatori *in situ* potrebbe fornire un contributo importante sia per l'approfondimento della comprensione dei meccanismi di reazione sia per stabilire delle relazioni più precise tra struttura e attività del sistema catalitico considerato.
#### 5. Conclusioni

L'esigenza di adottare azioni e comportamenti volti a contrastare il cambiamento climatico sta diventando sempre più stringente. Le emissioni dei gas serra devono essere rapidamente ridotte per cercare di rimanere in linea con l'obiettivo fissato dall'accordo di Parigi di mantenere l'aumento medio della temperatura del pianeta a 1.5 °C ed evitare di intaccare il delicato equilibrio del nostro pianeta. Per questo motivo le diverse tecnologie per la cattura e il riutilizzo dell'anidride carbonica di origine industriale che sono al vaglio della comunità tecnico-scientifica necessitano di essere velocemente messe a punto ed applicate su larga scala.

È il caso della reazione della sintesi diretta di dietilcarbonato (DEC) a partire da etanolo e CO<sub>2</sub>, oggetto del presente lavoro di Tesi, che si candida in maniera consistente a svolgere il ruolo di valida alternativa alle tradizionali rotte di produzione del DEC che prevedono l'impiego di reagenti tossici e pericolosi, come il fosgene. La ricerca condotta ha avuto come obiettivo quello di riuscire a sintetizzare un catalizzatore performante e, al tempo stesso, di determinare una correlazione tra le proprietà del sistema catalitico e la sua attività. Sono stati studiati diversi catalizzatori sintetizzati tramite precipitazione e sintesi idrotermale. Sono stati ottenuti sistemi dotati di diverse morfologie, tra cui *nanorods* e nanocubi.

Oltre alla presenza del catalizzatore, è necessario che nel sistema di reazione venga introdotto un agente disidratante che, allontanando l'acqua, favorisca il superamento delle limitazioni termodinamiche intrinsecamente legate alla sintesi diretta. La 2-cianopiridina (2-CP), impiegata nella realizzazione di questo lavoro, si è dimostrata essere particolarmente efficace per la rimozione dell'acqua prodotta. Si è infatti osservato, in prima istanza, che la produzione di DEC aumenta, a parità di ogni altra condizione, all'aumentare del quantitativo di agente disidratante presente nel sistema di reazione.

La caratterizzazione delle proprietà dei campioni esaminati è stata svolta sui catalizzatori freschi. In accordo con i risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione, è poi emerso che la morfologia dei sistemi catalitici influenza notevolmente la produzione di dietilcarbonato. I catalizzatori che hanno portato all'ottenimento delle rese di DEC più elevate sono quelli dotati di una morfologia di tipo *nanorods*, per la quale si sono ottenute delle aree superficiali elevate e, conseguentemente, un numero di siti catalitici disponibili maggiore rispetto agli altri campioni.

La valutazione dell'influenza del tempo di reazione per i campioni dotati di morfologia *nanorods* ha evidenziato che un aumento della durata della prova porta ad una maggiore produzione di dietilcarbonato. Alcune delle prove condotte hanno evidenziato, infatti, che le rese riescono a spingersi, in determinate condizioni, fino al raggiungimento di valori attorno al 90%. Nelle fasi iniziali della reazione, il comportamento dei campioni è praticamente analogo mentre in quelle successive si è notata una differenza in termini di attività tra i campioni studiati. Il dopaggio con zirconio, che aumenta la disponibilità dei siti acidi, sembrerebbe non favorire la produzione di dietilcarbonato. I campioni per i quali sono state ottenute le rese più elevate hanno una densità di siti basici maggiore rispetto a quella dei siti acidi, pertanto potrebbe essere la basicità ad avere un ruolo di maggiore importanza sull'ottenimento di produzioni più spinte del carbonato organico.

Infine, la conduzione di prove senza l'impiego di agente disidratante ha fornito una ulteriore conferma sulla necessità di utilizzare la 2-CP per rimuovere l'acqua prodotta. La valutazione dei risultati ottenuti da queste prove, unitamente all'analisi di quelli acquisiti per gli altri test condotti in presenza di 2-cianopiridina, ha infatti mostrato che l'attività dei *nanorods* non sembra essere modificata dalla presenza della 2-cianopiridina. Questo risultato è

particolarmente rilevante perché consente di concludere che le ricerche effettuate nel presente studio per determinare il catalizzatore più performante potrebbero essere ugualmente rilevanti anche nel caso in cui l'agente disidratante venisse sostituito da un altro sistema di rimozione dell'acqua, magari ancora più efficace in termini di produzione di dietilcarbonato.

Nell'ottica di riuscire a migliorare ulteriormente le prestazioni dei sistemi catalitici coinvolti nella reazione di sintesi diretta del DEC, è necessario condurre una serie di analisi di caratterizzazione *in situ* per comprendere in maniera più dettagliata il meccanismo di reazione ma anche per stabilire se le proprietà superficiali dei sistemi catalitici subiscono delle variazioni, durante lo svolgimento della reazione, tali per cui il loro comportamento viene ad essere modificato.

# Elenco delle figure

Figura 2.1 Metodi di sintesi per il DEC che non prevedono l'utilizzo del fosgene <sup>7</sup>
<b>Figura 2.2</b> Diagramma di fase della miscela etanolo-CO <sub>2</sub> a diverse temperature (variabili tra 291.15, curva $\gamma$ , e 373 K, curva $\epsilon$ ). Figura tratta da articolo <sup>9</sup> con modifiche
<b>Figura 2.3</b> Andamento della densità e del peso specifico dell'etanolo liquido al variare della temperatura <sup>11</sup> 11
<b>Figura 2.4</b> Andamento della densità dell'etanolo liquido al variare della temperatura a diversi valori di pressione <sup>11</sup>
<b>Figura 2.5</b> Andamento della densità dell'etanolo in fase vapore al variare della temperatura a diversi valori di pressione <sup>11</sup>
Figura 2.6 Andamento della costante di Henry dell'anidride carbonica in etanolo al variare della temperatura <sup>12</sup>
<b>Figura 2.7</b> Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio e sulla conversione di EtOH alla pressione di 3000 kPa <sup>13</sup>
<b>Figura 2.8</b> Effetto della temperatura di reazione sul quantitativo di DEC prodotto per sintesi diretta con impiego di acetonitrile come agente disidratante (Condizioni di reazione: 0.17 g di CeO <sub>2</sub> come catalizzatore, 100 mmol di EtOH, 200 mmol di acetonitrile, pressione 0.5 MPa, tempo di reazione pari a 4 h) <sup>17</sup>
Figura 2.9 Meccanismo di reazione per la sintesi diretta di DEC in presenza di un ossido metallico bifunzionale
<b>Figura 2.10</b> Diagrammi energetici relativi, rispettivamente, alla sintesi diretta di DMC, all'idratazione di un nitrile e alla combinazione delle due reazioni <sup>27</sup>
Figura 2.11 Modello di adsorbimento di 2-PA (in basso) e di benzammide su ossido di cerio <sup>27</sup>
Figura 2.12 Effetto del quantitativo di 2-CP sulla resa di DEC <sup>32</sup> 25
<b>Figura 2.13</b> Possibili percorsi di reazione per la sintesi diretta di DEC utilizzando 2-CP come agente disidratante <sup>32</sup>
<b>Figura 2.14</b> Meccanismi competitivi per la formazione di acetaldeide a partire dallo ione etossi su ossido di cerio <sup>34</sup>
Figura 2.15 Effetto della pressione di CO <sub>2</sub> sulla resa di DEC <sup>32</sup>
<b>Figura 2.16</b> Dipendenza dal tempo e dalla quantità di catalizzatore della reazione di sintesi diretta di DEC su $CeO_2$ -Zr $O_2$ (A) e di DMC su $CeO_2$ (B). Figure tratte da articoli <sup>35,36</sup> con modifiche
<b>Figura 3.1</b> Variazione della morfologia dell'ossido di cerio in funzione delle condizioni di sintesi idrotermale (asse x: concentrazione di agente precipitante; asse y: temperatura di invecchiamento) <sup>40</sup>
Figura 3.2 Illustrazione schematica della legge di Bragg <sup>41</sup>
<b>Figura 3.3</b> Schema del generico setup sperimentale per una prova TPD (a) e dettaglio del posizionamento del reattore, con il campione al suo interno, posto nella fornace $(b)^{43}$
Figura 3.4 Analizzatore TPD/R/O 1100 (Catalytic Surface Analizer) della TermoQuest 36

<b>Figura 3.5</b> Apparecchiatura Micromeritics TriStar II 3020 per l'analisi di fisisorbimento ad azoto (a) e stazione di degasaggio per il pretrattamento dei campioni da sottoporre ad analisi (b)
Figura 3.6 Classificazione delle isoterme di adsorbimento <sup>44</sup>
Figura 3.7 Classificazione dei cicli di isteresi <sup>44</sup>
Figura 3.8 Schema di funzionamento del FESEM <sup>46</sup>
Figura 3.9 Schema della procedura di post reazione completa, seguita per tutti quei test che prevedevano l'impiego di agente disidratante
Figura 3.10 Tipico cromatogramma ottenuto dall'analisi dei prodotti di reazione per una prova condotta con impiego di agente disidratante
Figura 4.1 Profili XRD dei campioni analizzati
Figura 4.2 Isoterma di adsorbimento relativa al campione Ce100R-HT 50
<b>Figura 4.3</b> Immagini FESEM dei diversi campioni analizzati: (a) Ce100-P; (b) Ce100C-HT; (c) Ce100M-HT; (d) Ce80Zr20R-HT
Figura 4.4 Profili CO <sub>2</sub> -TPD in funzione della temperatura
Figura 4.5 Profili NH <sub>3</sub> -TPD in funzione della temperatura
Figura 4.6 Andamento di resa e selettività in funzione del quantitativo di 2-CP presente nel sistema
<b>Figura 4.7</b> Moli di 2-CP non reagita rilevate nel prodotto di reazione al variare del quantitativo di 2-cianopiridina inserito nel sistema
<b>Figura 4.8</b> Andamento della resa di DEC al variare del tempo di reazione per Ce80Zr20R-HT, Ce90Zr10R-HT e Ce100R-HT
Figura 4.9 Quantità di 2-CP non reagita al variare del tempo di reazione
<b>Figura 4.10</b> Moli di dietilcarbonato prodotte per le prove condotte senza l'utilizzo di 2-CP con i catalizzatori Ce100R-HT, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT

# Elenco delle tabelle

Tabella 2.1 Esempi di carbonati organici
<b>Tabella 2.2</b> Principali proprietà chimico-fisiche del dietilcarbonato <sup>7,8</sup>
<b>Tabella 2.3</b> Entalpie molari di formazione ed entropie molari standard dei composti coinvolti nella reazione di sintesi diretta <sup>13</sup> 15
<b>Tabella 2.4</b> Entalpia standard di reazione, variazione di entropia standard di reazione, energia libera di Gibbs standard e costante di equilibrio a 298.15 K e pressione atmosferica per la reazione di sintesi diretta di DEC <sup>13</sup>
<b>Tabella 2.5</b> Effetto della pressione sulla costante di equilibrio della reazione di sintesi diretta del DEC a 473.15 K <sup>13</sup>
Tabella 3.1 Fattori di calibrazione dei composti individuati nel prodotto delle reazioni46
<b>Tabella 4.1</b> Dimensione media dei cristalliti dei campioni analizzati calcolata mediantel'Equazione di Scherrer (Equazione (3.2))
Tabella 4.2 Risultati ottenuti dall'analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> a -196 °C 49
<b>Tabella 4.3</b> Siti acidi e siti basici dei campioni analizzati tramite desorbimento a temperaturaprogrammata (TPD)
Tabella 4.4 Densità dei siti acidi e basici dei campioni analizzati
<b>Tabella 4.5</b> Risultati ottenuti dal set di prove volto a studiare l'effetto del quantitativo di 2-CPpresente nel sistema sulla produzione di DEC56
<b>Tabella 4.6</b> Risultati delle prove svolte per la determinazione del catalizzatore dotato dimaggiore attività
Tabella 4.7 Quantità di DEC prodotto e area superficiale di ciascun catalizzatore testato 59
<b>Tabella 4.8</b> Risultati delle prove svolte con il catalizzatore Ce100R-HT al variare del tempo direazione60
<b>Tabella 4.9</b> Risultati delle prove svolte con il catalizzatore Ce80Zr20R-HT al variare del tempodi reazione60
<b>Tabella 4.10</b> Risultati delle prove svolte con il catalizzatore Ce90Zr10R-HT al variare deltempo di reazione61
Tabella 4.11Densità siti acidi e basici dei campioni Ce90Zr10R-HT, Ce80Zr20R-HT eCe100R-HT62
Tabella 4.12 Valutazione della velocità media di reazione su 8 ore per i catalizzatori studiati
Tabella 4.13  Velocità medie di reazione calcolate per gli intervalli 0-2, 2-4 e 4-8 ore
<b>Tabella 4.14</b> Risultati delle prove svolte in assenza di agente disidratante sui campioni Ce100R-HT, Ce80Zr20R-HT e Ce90Zr10R-HT

### Riferimenti bibliografici

- 1. Friedlingstein, P. et al. Global Carbon Budget 2020. Earth System Science Data 12, 3269–3340 (2020).
- 2. Huang, S., Yan, B., Wang, S. & Ma, X. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* **44**, 3079–3116 (2015).
- 3. Sakakura, T. & Kohno, K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications* 1312–1330 (2009) doi:10.1039/b819997c.
- 4. Zevenhoven, R., Eloneva, S. & Teir, S. Chemical fixation of CO2 in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today* **115**, 73–79 (2006).
- 5. Aresta, M., Dibenedetto, A. & Dutta, A. Energy issues in the utilization of CO2 in the synthesis of chemicals: The case of the direct carboxylation of alcohols to dialkyl-carbonates. *Catalysis Today* **281**, 345–351 (2017).
- 6. Shaikh, A.-A. G. & Sivaram, S. Organic Carbonates †. (1996).
- 7. Shukla, K. & Srivastava, V. C. Diethyl carbonate: Critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects. *RSC Advances* vol. 6 32624–32645 Preprint at https://doi.org/10.1039/c6ra02518h (2016).
- 8. Leino, E. Transformation of carbon dioxide to diethyl carbonate over ceria and ceriasupported catalysts (2015).
- 9. Tochigi, K. *et al.* Measurement and prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide + n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane. *Journal of Supercritical Fluids* **55**, 682–689 (2010).
- 10. Li, H. et al. Effect of Phase Behavior and Pressure on the Constant-Volume Heat Capacity and Intermolecular Interaction of CO  $2 \pm$  Ethanol and CO  $2 \pm$  n-Pentane Mixtures in the Critical Region.
- 11. Engineering ToolBox, (2018). Ethanol Density and Specific Weight vs. Temperature and Pressure. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-density-specific-weight-temperature-pressure-d\_2028.html (Accessed: June 25, 2022)
- Gui, X., Tang, Z. & Fei, W. Solubility of CO2 in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56, 2420–2429 (2011).
- 13. Shukla, K. & Srivastava, V. C. Synthesis of diethyl carbonate from ethanol through different routes: A thermodynamic and comparative analysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **96**, 414–420 (2018).
- 14. Leino, E. *et al.* Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV) oxide. *Chemical Engineering Journal* **176–177**, 124–133 (2011).
- 15. Wang, W., Wang, S., Ma, X. & Gong, J. Crystal structures, acid-base properties, and reactivities of CexZr1-xO2 catalysts. *Catalysis Today* **148**, 323–328 (2009).
- 16. Denardin, F. G. & Valença, G. P. Synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO2 over ZrO2 catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **38**, 77–87 (2021).

- 17. Honda, M. *et al.* Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO2 and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO2. *Applied Catalysis A: General* **384**, 165–170 (2010).
- Prymak, I., Kalevaru, V.N., Kollmorgen, P., Wohlrab, S. & Martin, A. Application of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the synthesis of diethyl carbonate from ethanol and carbon dioxide *Preprints of the DGMK-Conference "New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining", October 9-11, 2013, Dresden, Germany : (authors' manuscripts).* (DGMK, 2013).
- 19. Tomishige, K., Ikeda, Y., Sakaihori, T. & Fujimoto, K. Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Journal of Catalysis* **192**, 355–362 (2000).
- 20. Tomishige, K., Sakaihori, T., Ikeda, Y. & Fujimoto, K. A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia. Catalysis Letters vol. 58 (1999).
- 21. Tomishige, K., Gu, Y., Chang, T., Tamura, M. & Nakagawa, Y. Catalytic function of CeO2 in non-reductive conversion of CO2 with alcohols. *Materials Today Sustainability* vol. 9 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100035 (2020).
- 22. Scirè, S. & Palmisano, L. Cerium and cerium oxide: A brief introduction. in *Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications* 1–12 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/b978-0-12-815661-2.00001-3.
- 23. Tomishige, K., Furusawa, Y., Ikeda, Y., Asadullah, M. & Fujimoto, K. CeO 2-ZrO 2 solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. Catalysis Letters vol. 76 (2001).
- 24. Yan, L., Yu, R., Chen, J. & Xing, X. Template-free hydrothermal synthesis of CeO2 nano-octahedrons and nanorods: Investigation of the morphology evolution. *Crystal Growth and Design* **8**, 1474–1477 (2008).
- 25. Almusaiteer, K. Synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from methanol and CO2 over Rh-supported catalysts. *Catalysis Communications* **10**, 1127–1131 (2009).
- 26. Devaiah, D., Reddy, L. H., Park, S. E. & Reddy, B. M. Ceria–zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **60**, 177–277 (2018).
- Honda, M., Tamura, M., Nakagawa, Y. & Tomishige, K. Catalytic CO2 conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system. *Catalysis Science and Technology* vol. 4 2830–2845 Preprint at https://doi.org/10.1039/c4cy00557k (2014).
- 28. Tamura, M., Wakasugi, H., Shimizu, K. I. & Satsuma, A. Efficient and substrate-specific hydration of nitriles to amides in water by using a CeO2 catalyst. *Chemistry A European Journal* **17**, 11428–11431 (2011).
- 29. Honda, M. *et al.* Ceria-catalyzed conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate with 2-cyanopyridine. *ChemSusChem* **6**, 1341–1344 (2013).
- 30. Challa, P. *et al.* Coupling of CH 3 OH and CO 2 with 2-cyanopyridine for enhanced yields of dimethyl carbonate over ZnO CeO 2 catalyst. *Journal of Chemical Sciences* **131**, (2019).

- 31. Honda, M. *et al.* Organic carbonate synthesis from CO2 and alcohol over CeO 2 with 2cyanopyridine: Scope and mechanistic studies. *Journal of Catalysis* **318**, 95–107 (2014).
- 32. Giram, G. G., Bokade, V. v. & Darbha, S. Direct synthesis of diethyl carbonate from ethanol and carbon dioxide over ceria catalysts. *New Journal of Chemistry* **42**, 17546–17552 (2018).
- 33. Silva, V. M. T. M., Rio, A. & Rodrigues, E. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. Chemical Engineering Science vol. 56 (2001).
- 34. Beste, A. & Overbury, S. H. Pathways for ethanol dehydrogenation and dehydration catalyzed by ceria (111) and (100) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 2447–2455 (2015).
- 35. Yoshida, Y., Arai, Y., Kado, S., Kunimori, K. & Tomishige, K. Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO2 with methanol and ethanol over CeO2 catalysts. *Catalysis Today* **115**, 95–101 (2006).
- 36. Tomishige, K. & Kunimori, K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO 2-ZrO 2 solid solution heterogeneous catalyst: effect of H 2 O removal from the reaction system. Applied Catalysis A: General vol. 237 (2002).
- 37. Lin, M. *et al.* Hydrothermal synthesis of CeO 2 nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment? *Crystal Growth and Design* **12**, 3296–3303 (2012).
- 38. Leino, E. *et al.* Influence of the synthesis parameters on the physico-chemical and catalytic properties of cerium oxide for application in the synthesis of diethyl carbonate. *Materials Chemistry and Physics* **143**, 65–75 (2013).
- Feng, S. H. & Li, G. H. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition* 73–104 (Elsevier Inc., 2017). doi:10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5.
- 40. Piumetti, M. *et al.* Nanostructured ceria-based materials: Effect of the hydrothermal synthesis conditions on the structural properties and catalytic activity. *Catalysts* 7, (2017).
- 41. Pennetta, Micla. & Trocciola, Alfredo. *Sinuessa, un approdo sommerso di epoca romana : archeologia, geomorfologia costiera, strategie sostenibili di valorizzazione.* (ENEA, 2017).
- 42. Honda, M. *et al.* Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO2 and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO2. *Applied Catalysis A: General* **384**, 165–170 (2010).
- 43. Rakić, V. & Damjanović, L. Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods. in *Springer Series in Materials Science* vol. 154 131–174 (Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2013).
- 44. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
- 45. Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V. & Parkin, I. P. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. *Small Methods* vol. 2 Preprint at https://doi.org/10.1002/smtd.201800173 (2018).

- 46. FESEM Componenti e funzionalità. https://crea.wp.unisi.it/wpcontent/uploads/sites/27/2020/06/FESEM\_Componenti-e-Funzionalit%c3%a0.pdf (Accessed: June 25, 2022).
- 47. Morris, M. C. *et al. Standard x-ray diffraction powder patterns :* https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/MONO/nbsmonograph25-20.pdf (1984) doi:10.6028/NBS.MONO.25-20.
- 48. Al-Darwish, J., Senter, M., Lawson, S., Rezaei, F. & Rownaghi, A. A. Ceria nanostructured catalysts for conversion of methanol and carbon dioxide to dimethyl carbonate. *Catalysis Today* **350**, 120–126 (2020).
- 49. Zhang, M. *et al.* Cerium oxide-based catalysts made by template-precipitation for the dimethyl carbonate synthesis from Carbon dioxide and methanol. *Journal of Cleaner Production* **103**, 847–853 (2015).
- 50. Wang, S. *et al.* Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO2 with methanol. *Nanoscale* **5**, 5582–5588 (2013).

## Ringraziamenti

Al termine del mio percorso universitario, con il raggiungimento di questo importante traguardo, desidero ringraziare tutti coloro i quali durante questi anni hanno contribuito, in qualche maniera, a rendere questo viaggio un'esperienza indimenticabile.

I miei ringraziamenti vanno, in primis, alla mia famiglia, la quale mi ha sempre supportato in qualunque modo possibile (e non!) fin dall'inizio di questa avventura. Ad ogni passo fatto e per qualunque decisione presa in questo difficile percorso, mi avete sempre sostenuto e, soprattutto, non mi avete fatto mai sentire solo, nonostante ci fosse molto più di una qualche manciata di chilometri a dividerci. A mamma Stefania, fonte inesauribile di virtù e conoscenza. La tua capacità di infondere coraggio e buon umore è stata determinante in numerose situazioni. A papà Francesco, modello di abnegazione e silenzioso co-artefice di ogni mio successo. A mio fratello Lorenzo, giovane brillante ed esempio lampante del fatto che con la sola forza di volontà si può arrivare molto lontano, praticamente fino in capo al mondo. Ai parenti vicini, a quelli lontani, a chi ha iniziato con me questo percorso ma non è riuscito, purtroppo, ad arrivare fino al suo termine e adesso si gode la festa da una posizione privilegiata. Semplicemente, grazie. Senza il vostro appoggio e amore incondizionato tutto ciò non sarebbe stato possibile.

Vorrei, inoltre, ringraziare tutte quelle persone che in questi anni hanno rallegrato le mie giornate, permettendomi di fare nuove esperienze e accompagnandomi alla scoperta di nuovi posti. A mio avviso, la condivisione è il principale strumento con il quale ciascun essere umano può imparare, progredire, scoprire e dare significato alle cose. Aver condiviso momenti, situazioni ed esperienze con voi sicuramente ha lasciato una traccia indelebile in me e ad ha contribuito a farmi diventare la persona che sono oggi. Una menzione speciale a chi, con la sua presenza o il suo appoggio costante, mi ha spronato a non mollare, a guardare le cose da una prospettiva diversa, a buttare il cuore oltre qualunque tipo di ostacolo.

Un sentito ringraziamento va anche ai professori Fabio Alessandro Deorsola e Samir Bensaid per avermi concesso l'opportunità di lavorare ad un progetto stimolante e che, fin dal primo momento, ho reputato molto interessante. Sono sicuro che gli insegnamenti che avete generosamente deciso di elargire, sia nell'ambito dello svolgimento di questo lavoro che nel corso degli anni trascorsi al Politecnico, saranno molto preziosi per il mio futuro professionale.

In conclusione, vorrei ringraziare per il valido e quotidiano supporto fornitomi, durante l'intero svolgimento del progetto di Tesi, la dottoressa Mara Arduino. La sua competenza, la sua passione e la sua grande dedizione al lavoro sono state una preziosa guida in ogni momento di questo ultimo anno. Spero di essere riuscito a farne adeguatamente tesoro.